

Absorptionsspektrometrie zur zeitaufgelösten Untersuchung von Ammoniakverteilungen in Abgas

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Felix Stritzke, M.Sc.

aus Limburg an der Lahn

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. A. Dreizler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. C. Schulz
Tag der Einreichung:	02. August 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Oktober 2016

Darmstadt 2017

D17

Stritzke, Felix:

„Absorptionsspektrometrie zur zeitaufgelösten
Untersuchung von Ammoniakverteilungen in Abgas“

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-59760

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/5976>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von:

TUprints - Publikationsservice der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

Dieses Werk ist lizenziert unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung - Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik der Technischen Universität Darmstadt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die das Gelingen dieser Arbeit erst möglich gemacht haben.

Dem Institutsleiter und somit meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Dreizler danke ich ganz besonders, denn ohne ihn hätte ich gar nicht erst damit begonnen. Vor über sechs Jahren lernte ich durch ihn die Quantenmechanik und Lasermesstechnik kennen, als er mich in seiner Vorlesung durch seine freundliche Art und die Gabe, komplizierte Dinge einfach zu erklären, begeisterte. Herrn Prof. Dr. Christof Schulz sei ebenso sehr herzlich gedankt für die Übernahme des Koreferats und das daraus folgende Interesse an meiner Arbeit.

Mein Aufgabenbereich war eingegliedert in die Arbeitsgruppe Hochtemperatur- und Prozessdiagnostik, die von Herrn Dr. Steven Wagner geleitet wurde. Durch Rat und manchmal auch Tat stand er mir während der gesamten Arbeit als Ansprechpartner zur Seite.

Allen Kollegen aus der Absorptionsspektroskopiegruppe möchte ich ebenso ein sehr großes Dankeschön aussprechen. Benni, Jan, Luigi, Niels Göran, Oliver, Sani und Sebastian: Ihr habt, ob direkt mit unserer Arbeit verknüpft oder im privaten Umfeld, die letzten Jahre definitiv bereichert. Darüber hinaus hat das gemeinsame Lernen und Lehren mit euch viel Spaß gemacht. Generell fand ich am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik sowie am verschwisterten Fachgebiet Energie- und Kraftwerkstechnik eine kollegiale Arbeitsatmosphäre vor, die einmalig ist. Mein Dank geht über die Wissenschaftlichen MitarbeiterInnen hinaus und schließt genauso die administrativen MitarbeiterInnen wie auch die Mitarbeiter der Werkstatt um Roland Berntheisel mit ein. Ihr alle habt euren Beitrag daran, dass diese Arbeit möglich war und die Zeit der Promotion mir als schöne Zeit in Erinnerung bleibt.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch meinen Ansprechpartnern in der Robert Bosch GmbH Dr. Leick und Dr. Trompeter sowie meinem früheren Betreuer und Kollegen Dr. Bork für ihre sehr guten Ideen und Anregungen. Ebenso danke ich Herrn Rudelt und Herrn Braun und allen Kollegen aus DGS-ES/ESA für die tatkräftige Unterstützung während und nach den Messungen bei Bosch.

Zuletzt möchte ich meinen Dank an alle Freunde und Familienmitglieder richten, ohne die ich heute nicht der wäre, der ich bin. Meine Eltern halfen mir jederzeit und uneingeschränkt, meine Pläne und Wünsche Wirklichkeit werden zu lassen, denn sie sind die besten Eltern der Welt. Meiner Freundin Kathi danke ich tausendfach für ihre Unterstützung, ihre Selbstlosigkeit und ihre Art, mir die Welt zu erklären.

Darmstadt, August 2016

Felix Stritzke

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Spektroskopische Konzentrationssensoren	5
1.1.1	Absorptionstomographie	7
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	8
2	Grundlagen	11
2.1	Zustandsgrößen in Gasgemischen	11
2.2	Absorptionsspektroskopie	12
2.2.1	Absorption	12
2.2.2	Spektrale Übergänge	12
2.2.3	Linienform	13
2.2.4	Linienstärke	19
2.3	Diodenlaser	20
2.4	Photodiode	24
2.5	Lichtwellenleiter	26
2.6	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy	29
3	Aufnahme und Auswertung der Messsignale	33
3.1	Allgemeiner Messaufbau	33
3.2	Lasercharakterisierung	35
3.3	Spektroskopische Auswertung	37
3.3.1	Signal-Rausch-Verhältnis und Nachweisgrenze	39
3.4	Signalaufbereitung	39
3.4.1	Störquellen	40
3.4.2	Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses	42
3.5	Tomographische Auswertung	44
3.5.1	Mathematischer Hintergrund	44
3.5.2	Auswahl des Rekonstruktionsalgorithmus	45
3.5.3	Tikhonov-Regularisierung	47
3.5.4	Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung	49
4	Auswahl und Charakterisierung geeigneter Absorptionsübergänge	51
4.1	Auswahl des Spektralbereichs und eines speziellen Absorptionsübergangs	51
4.2	Analyse der vorhandenen Liniendaten	56
4.3	Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften von Ammoniak	58
4.3.1	Aufbau der Absorptions-Messzelle	59
4.3.2	Versuchsvorbereitung	62

4.3.3	Bestimmung der Linienstärken	65
4.3.4	Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten	69
4.3.5	Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten	75
4.3.6	Bestimmung der Temperaturkoeffizienten	80
4.3.7	Linienpositionen	83
4.4	Vergleich mit der Literatur und Validation	86
5	Aufbau des Spektrometers	91
5.1	Entwurf der Messsonden	92
5.1.1	Charakterisierung der Kollimationsoptik	93
5.1.2	Konstruktion der Einkoppelsonde	95
5.1.3	Auslegung der Detektionsoptik	96
5.1.4	Konstruktion der Detektorsonde	98
5.2	Umsetzung als Mehrkanal-Spektrometer	100
5.2.1	Aufteilung des Eingangssignals	100
5.2.2	Anordnung der Strahlen in der Messebene	102
6	Untersuchung von SCR-Komponenten an einem Heißgasprüfstand	105
6.1	Aufbau des Prüfstandes	105
6.1.1	Probennehmende Vergleichsmesstechnik	107
6.2	Vorbereitung der Messungen	108
6.3	Betriebspunkte	113
6.4	Auswertung der Einzelkanäle	114
6.4.1	Nachweisgrenzen und Zeitauflösung des Spektrometers	116
6.5	Untersuchung zeitlich aufgelöster Konzentrationsverläufe	122
6.6	Rekonstruktion von Konzentrationsverteilungen	125
7	Einsatz des Spektrometers an einem Motorprüfstand	133
7.1	Versuchsaufbau und Durchführung	133
7.1.1	Vorgenommene Änderungen am Spektrometer	134
7.2	Ergebnisse	136
8	Zusammenfassung und Ausblick	141
A	Anhang	145
A.1	Einzelkanalauswertungen bei 8-Kanalmessung	145
A.2	Einzelkanalauswertungen bei 1-Kanalmessung	151
A.3	Vergleich tomographisch ermittelter Konzentrationsverteilungen	153
	Literaturverzeichnis	154

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prognose des globalen Bedarfs an Flüssigbrennstoffen	1
1.2	Abgassystem eines modernen Diesel-PKW mit SCR-Anlage	3
2.1	Resonante Übergänge zwischen Energiezuständen	14
2.2	Vergleich von flächennormierten Gauß- und Lorentz-Linienformen	15
2.3	Potentialkurven des Stoßpaares	17
2.4	Schema der Energieniveaus der pn-Diode	22
2.5	Aufbau einer einfachen Laserdiode	23
2.6	Kenlinie der Laserleistung über dem Injektionsstrom	23
2.7	Nebenmodenunterdrückung von DFB-Laserdioden	24
2.8	Kennlinie der Photosensitivität einer InGaAs-Photodiode	25
2.9	Prinzip der Lichtwellenleitung in Glasfasern	26
2.10	Intensitätsverteilung innerhalb von Stufenfasern	27
2.11	Intensitätsverteilung innerhalb von Singlemodefasern abhängig von der normalisierten Frequenz	28
2.12	Schema der TDLAS-Modulation	30
2.13	Exemplarisches Absorbanzdiagramm	32
3.1	Modulationsschema der Laserdiode	34
3.2	Prinzipieller Aufbau eines TDLAS-Spektrometers	35
3.3	Statisches Strom-Temperatur-Kennfeld der verwendeten DFB-Laserdiode.	36
3.4	Signalverlauf bei Durchgang durch ein Fabry-Pérot-Etalon	37
3.5	Signalverlauf als Spannung und Absorbanz	38
3.6	Beispiel für Vielstrahlinterferenz entlang des Strahlengangs	40
3.7	Mittelung und Savitzky-Golay-Filterung im Vergleich	43
3.8	Die Radon-Transformation im zweidimensionalen Raum	44
3.9	Fächer-CT der dritten Generation	46
3.10	Diskretisierung der Messebene	48
3.11	Abschnittsweise Integration entlang der Strahlen	49
4.1	Typische Abgaszusammensetzung des Dieselmotors	52
4.2	Linienkarte abgasrelevanter Spezies zwischen 1000 nm und 5000 nm bei 600 K	53
4.3	OD_e von H_2O , CH_4 und NH_3 um 2200,5 nm von 450 K bis 800 K	54
4.4	Temperaturverhalten der Linienstärke $S(T)$ aller drei Ziellinien	55
4.5	OD_e von H_2O , CH_4 und NH_3 um 2200,5 nm bei 800 K	56
4.6	Simuliertes NH_3 -Absorptionsspektrum im Unterdruck bei 296 K	60
4.7	Längsschnitt durch die Absorptionszelle	61
4.8	Schematischer Versuchsaufbau der Absorptionszelle	62

4.9	Absolutdruckverlauf in der Messzelle während der Dichtigkeitsprüfung . . .	63
4.10	Messung der CO ₂ P16e-Absorptionslinie in 100 % _V CO ₂	64
4.11	Verlauf von Temperaturen und Druck in der Messzelle während der Lini- enstärkenmessung	66
4.12	Verlauf der Allan-Varianz der Linienflächen	67
4.13	Verlauf der Optischen Dichte im Wellenzahlspektrum um die Ziellinien . .	68
4.14	Verlauf von Druck und Temperatur während der Messung der Eigenver- breiterung bei 30 mbar	71
4.15	Ammoniak-Spektrum bei 10, 50 und 100 mbar	72
4.16	Lorentz-Breite bei 30 mbar für die NH ₃ -Linie bei 4544,43 cm ⁻¹	73
4.17	Lorentz-Breiten der drei Ziellinien zwischen 5 mbar und 100 mbar	74
4.18	Linienflächen für alle drei Linien zwischen 5 mbar und 100 mbar	75
4.19	Verlauf von Temperaturen und Druck während der Befüllung der Messzelle	76
4.20	NH ₃ -Konzentration entlang des Messpfades nach der Befüllung	78
4.21	Lorentz-Breite für alle drei Linien zwischen 25 mbar und 400 mbar	78
4.22	Verlauf der Allan-Varianz der Linienflächen für erhöhte Temperatur	81
4.23	Ammoniak-Linienspektrum bei erhöhter Temperatur	82
4.24	Einfluss der Temperatur auf die Lorentz-Breite	83
4.25	Gemessene Konzentration bei steigender Temperatur	84
4.26	Spektraler Abstand zwischen den Linien bei verschiedenen Drücken	85
4.27	Überprüfung der Linienparameter bei 530 K	88
4.28	Überprüfung der Linienparameter bei 1000 mbar	89
5.1	Einfluss erhöhter Temperatur auf die Transmission von Singlemode-Glasfaser	94
5.2	Strahlprofil nach Austritt aus der Kollimationsoptik	95
5.3	CAD-Darstellung der Einkoppelsonde	96
5.4	Raytracing-Simulation der Sammellinse vor der Multimode-Faser	98
5.5	CAD-Darstellung der Detektorsonde	99
5.6	Schematische Darstellung eines FBT-Strahlteiler	101
5.7	Schematische Darstellung eines PLC-Strahlteiler	101
5.8	CAD-Schnitt in der Messebene des ringförmigen Sondenhalters	103
5.9	CAD-Darstellung des Sondenhalters eingebaut hinter einem Katalysator . .	104
5.10	Schematische Darstellung der Spektrometerkomponenten	104
6.1	Fotografie mit TDLAS-Spektrometer im Heißgasprüfstand	106
6.2	Schematische Darstellung der Extraktionspunkte und Laserstrahlen	108
6.3	Dynamisches Abstimmverhalten des DFB-Lasers bei 5 kHz	110
6.4	Auswertung des 5 kHz Modulationsschemas	111
6.5	Test der Savitzky-Golay-Filterparameter	112
6.6	Typische Einzelspektren bei verschiedenen Betriebspunkten	115
6.7	Auffällige Einzelspektren bei verschiedenen Betriebspunkten	116
6.8	Strahlbild der defekten Sendesonde	116
6.9	Nachweisgrenzen des Spektrometers abhängig von der Lichtleistung	117
6.10	Einzelspektrum bei 2,6 mW für verschiedene Mittelungsdauern	118
6.11	Nachweisgrenzen abhängig von Lichtleistung und Mittelungsdauer	119
6.12	Allan-Varianz der Konzentrationsmessung	120

6.13	Konzentrationsverläufe von Kanal 6 bei Betriebspunkt 2 in 10 Hz bis 1000 Hz	121
6.14	Konzentrationsverlauf bei allen Betriebspunkten, zeitlich hoch aufgelöst . .	122
6.15	Konzentrationsverlauf von Kanal 1 und 8 bei Betriebspunkt 3	123
6.16	Darstellung der möglichen Lage der Wandbenetzung	124
6.17	Interpolation der extraktiv ermittelten Konzentrationen	126
6.18	Tomographische Rekonstruktion auf Basis der Erwartungswerte aus der Referenzverteilung	127
6.19	Mittelwerte der tomographisch ermittelten Konzentrationsverteilungen . .	127
6.20	Konzentrationsverteilungen aus Einzelwerten	129
6.21	Vergleich von gemessenen Mittelwerten mit Erwartungswerten aus Refe- renzverteilung	129
7.1	Schematischer Aufbau des Motorprüfstandes	134
7.2	Fotografie des eingebauten Spektrometers	135
7.3	Spektren bei Einkanalmessung	136
7.4	Spektren bei Mehrkanalmessung	137
7.5	Fotografie des Spektrometers nach dem Einsatz im Abgas	138
A.1	Einzelauswertung von Spektren bei Betriebspunkt 1	145
A.2	Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 1	146
A.3	Einzelauswertung von Spektren bei Betriebspunkt 2	147
A.4	Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 2	148
A.5	Einzelauswertung von Spektren bei Betriebspunkt 3	149
A.6	Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 3	150
A.7	Einzelauswertung von Spektren bei Betriebspunkt 2 ohne Strahlteiler . . .	151
A.8	Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 2 ohne Strahlteiler	152
A.9	Vergleich der Rekonstruktion von 7 und 8 Strahlen an Betriebspunkt 1 . .	153
A.10	Vergleich der Rekonstruktion von 7 und 8 Strahlen an Betriebspunkt 3 . .	153

Tabellenverzeichnis

4.1	Liniendaten des NH_3 -Absorptionstripels bei 2200,5 nm	57
4.2	Einzelunsicherheiten der Linienstärkenbestimmung	69
4.3	Ergebnisse der Linienstärkenbestimmung mit Gesamtunsicherheiten	69
4.4	Relative Unsicherheiten bei der Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten	73
4.5	Eigenverbreiterungskoeffizienten und Gesamtunsicherheiten	75
4.6	Relative Unsicherheiten bei der Bestimmung der Fremdverbreiterungskoeffizienten	79
4.7	Ergebnisse der linearen Regression der Lorentz-Breiten	79
4.8	Luftverbreiterungskoeffizienten und Gesamtunsicherheiten	80
4.9	Temperaturkoeffizienten und Gesamtunsicherheiten	83
4.10	Abstände zwischen den Absorptionslinien und ihre Druckabhängigkeit	85
4.11	Neu bestimmte Linienpositionen und relativer Druckshift der Linien zueinander	86
4.12	Gemessene Liniendaten des NH_3 -Absorptionstripels bei 2200,5 nm	87
6.1	Eckdaten des vergleichenden FTIR-Spektrometers	107
6.2	Betriebsparameter des DFB-Lasers	109
6.3	Absorptionslängen des 8-Kanal-Spektrometers	111
6.4	Stationäre Betriebspunkte am Heißgasprüfstand	114
6.5	Nachweisgrenzen des Mehrkanal-Spektrometers	117
7.1	Stationäre Betriebspunkte des Dieselmotors	135

Abkürzungsverzeichnis

AGR	Abgasrückführung
APC	<i>angled physical contact</i> – Terminierungsform von LWL: Faserende 8° gewinkelt plan geschliffen
BP	Betriebspunkt
CF	Conflat® – Bauart von Vakuumflanschen
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CT	Computertomographie
DFB	<i>distributed feedback</i> – Bauart von Laserdioden mit integriertem Beugungsgitter zur Modenselektion
FBT	<i>fused biconical taper</i> – Bauform faseroptischer Strahlteiler
FC	<i>fiber connector</i> – Bauart von LWL-Verbindungssteckern
FS	<i>full scale</i> – bezogen auf den gesamten Messbereich
FTIR	Fourier-Transformations-Infra-Rot-...
FWHM	<i>full width at half maximum</i> – (Volle) Halbwertsbreite
H₂	Wasserstoff
H₂O	Wasser
HC	Kohlenwasserstoff
He	Helium
HITEMP	<i>high-temperature molecular spectroscopic database</i>
HITRAN	<i>high-resolution transmission molecular absorption database</i>
HWHM	<i>half width at half maximum</i> – Halbe Halbwertsbreite
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LWL	Lichtwellenleiter
MIR	Mittleres Infrarot – 3 µm bis 50 µm
MMF	<i>multi mode fiber</i> – Glasfaser, in der sich mehrere Moden ausbilden können

N₂	Stickstoff
NH₃	Ammoniak
NIR	Nahes Infrarot – 780 nm bis 3 µm
NO	Stickstoffmonoxid
NO₂	Stickstoffdioxid
NO_x	allg. Stickoxide
O₂	Sauerstoff
PID	Regelungstechnik: Proportional-, Integral- und Differentialanteil
PLC	<i>planar lightwave circuit</i> – Bauform faseroptischer Strahlteiler
ppm	<i>parts per million</i> – allg. Anteil pro 1 Million – in dieser Arbeit ausschließlich verwendet als Einheit der Volumenkonzentration ppm _V
QCL	<i>quantum cascade laser</i> – MIR-Halbleiterlaser
SCR	<i>selective catalytic reduction</i> – Selektive Katalytische Reduktion (Technik zur Reduktion von Stickoxiden)
SMF	<i>single mode fiber</i> – Glasfaser, in der sich nur die Grundmode ausbilden kann
SNR	<i>signal to noise ratio</i> – Signal-Rausch-Verhältnis
TDLAS	<i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i> – Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern
VCSEL	<i>vertical cavity surface emitting laser</i> – Bauart von Laserdioden
VUV	Vakuumultraviolett

Nomenklatur

Große Lateinische Buchstaben		SI-Einheit
A	Linienfläche im Absorbanzdiagramm	m^{-1}
D	Durchmesser	m
E	Energie	J
I	Intensität	W m^{-2}
I	elektrischer Strom	A
L	Länge	m
MFD	Modenfelddurchmesser	m
M, N	Dimension eines Vektors, $M, N \in \mathbb{N}$	—
NA	Numerische Apertur	—
N	Anzahl	—
OD_e	Optische Dichte bzw. Absorbanz zur Basis e ($= \ln \frac{I_0}{I}$)	—
P	Leistung	W
Q	Zustandssumme	—
\mathbf{R}	Regularisierungsmatrix	—
R^2	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	—
\mathbf{S}	Sensitivitätsmatrix	—
S	Linienstärke pro Molekül	m
Tr	(breitbandiger) Transmissionsgrad	—
T	Temperatur	K
V	Volumen	m^3

Kleine Lateinische Buchstaben		SI-Einheit
\mathbf{c}	Vektor der Messwerte	spezifisch
d	Druckshiftkoeffizient	$\text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
f	Brennweite	m
f	Punktfunktion	—
g	Statistisches Gewicht	—
l	Gerade	—
m	Masse	kg
n	Brechungsindex	—

n	Teilchenzahldichte	m^{-3}
p	Druck	Pa
r	Abstand	m
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
\boldsymbol{x}	Vektor der Funktionswerte an den Gitterknoten	spezifisch
x, y	kartesische Koordinaten	m

Große Griechische Buchstaben

SI-Einheit

Θ	Winkel	°
Φ	Flächennormierte Formfunktion der Absorptionslinie	m
Ψ	Normalisierte Frequenz	—

Kleine Griechische Buchstaben

SI-Einheit

α	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
γ	FWHM-Halbwertsbreite der Linienformfunktion	m^{-1}
$\hat{\gamma}$	Stoßverbreiterungskoeffizient	$\text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
δ	Fehleranteil	—
ϑ	Temperaturkoeffizient der Stoßverbreiterung	—
κ	Regularisierungsparameter	—
λ	Wellenlänge	m
ν	Frequenz	Hz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	m^{-1}
σ	Standardabweichung	spezifisch
ς	Wirkungsquerschnitt	m^2
τ	Lebensdauer eines quantenmechanischen Zustands	s
χ	Stoffmengenanteil – bei idealen Gasen = Konzentration	—

Tiefgestellte Indizes

\cdot_0	Ursprungszustand
\cdot_{air}	Luft-
\cdot_{c}	zentral, an der Linienmitte
\cdot_{ds}	Druckshift
\cdot_{D}	Doppler-
\cdot_{gesamt}	Gesamtheit aller Komponenten
\cdot_{k}	kritisch

·LD	Laserdiode
·lim	Nachweisgrenze
·nat	natürlich
·res	Residuum
·self	Eigen-
·Stoß	Stoß-
·th	<i>threshold</i> – Schwellwert
· E	Hintergrundemission
· i	Laufvariable
· V	auf Volumen bezogen
Φ	Linienform

Hochgestellte Indizes

·'	Angeregter Zustand
·''	Grundzustand
· ^T	Transponierte
· [†]	Pseudoinverse

Naturkonstanten

Wert nach [68]

π	Kreiszahl π	3,1415926...
u	Atomare Masseneinheit	$1,6605387(1) \cdot 10^{-27}$ kg
c	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit	$299\,792\,458$ m s ⁻¹
e	Eulersche Zahl	2,7182818...
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,6260688(5) \cdot 10^{-34}$ J s
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,380650(2) \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹

Operatoren und Symbole

Δ	Differenzenoperator
∂	Partielle Ableitung
\mathcal{R}	Radon-Transformation

Kapitel 1

Einleitung

In der heutigen Welt ist die Mobilität einer der wichtigsten Treiber wirtschaftlichen Wohlstands und ein Grundbedürfnis der Menschen. Prognosen gehen davon aus, dass die individuelle und gewerbliche Mobilität weiter steigen werden. Der Anstieg des Bedarfs an flüssigem Kraftstoff in den nächsten 20 Jahren laut Abbildung 1.1 macht dies deutlich. Der Transport von Menschen und Gütern ist dabei, abgesehen vom Schienenverkehr, weltweit geprägt von der Nutzung fossiler Brennstoffe in Diesel- und Ottomotoren sowie Gasturbinen.

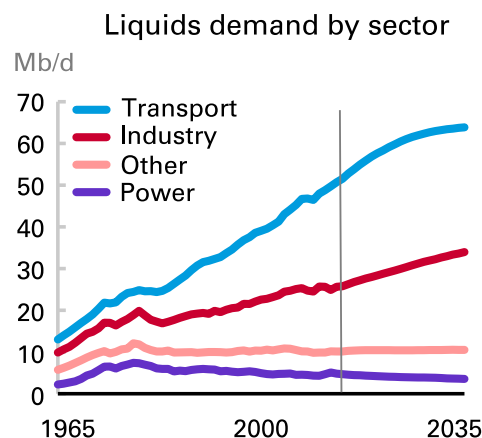


Abbildung 1.1: Die Prognose des globalen Bedarfs an flüssigen Brennstoffen weist den Transportsektor deutlich als größten Verbraucher aus, der gleichzeitig bis 2035 auch das stärkste Wachstum verzeichnen wird. [7]

Gerade im Bereich der Straßenfahrzeuge werden die Antriebskonzepte jedoch immer vielfältiger. Der Fortschritt ist dabei getrieben von gesetzlichen Vorgaben einerseits und den Kundenwünschen nach mehr Nachhaltigkeit andererseits. Der Elektromotor wird derzeit als zukunftssträchtigstes Antriebskonzept angesehen. Diese Idee gibt es sogar schon sehr lange. Bereits im Jahre 1881 wurde das erste elektrisch angetriebene Automobil von Gustave Trouvé in Paris vorgestellt [43]. Die Bereitstellung der benötigten Energie aus Batterien hatte damals wie heute aber den Nachteil, dass die Reichweite sehr begrenzt oder das Fahrzeuggewicht und die Systemkosten hoch sind. Dies wird durch einen Vergleich der spezifischen Energie von fossilen Brennstoffen selbst gegenüber modernen Hochleistungsakkumulatoren deutlich. Benzin und Dieselkraftstoff besitzen einen Heizwert von etwa $42 - 43 \text{ MJ/kg}$ [10]. Die Energiedichte der überwiegend im Fahrzeugbau verwendeten

Lithium-Ionen-Akkumulatoren liegt bei $< 1 \text{ MJ/kg}$ [88]. Neueste Entwicklungen, wie zum Beispiel auf dem Gebiet der Lithium-Schwefel-Akkumulatoren, versprechen bis zu 2 MJ/kg innerhalb der nächsten 10 Jahre [27]. Die Vorteile der Verbrennung liegen auch darin begründet, dass der benötigte Luftsauerstoff überall vorhanden ist und nicht mitgeführt werden muss. So verbrennt 1 kg Kraftstoff je nach dessen Zusammensetzung mit 3 - 3,5 kg Sauerstoff. Obwohl elektrische Antriebskonzepte im Vergleich mit Verbrennungsmotoren erheblich höhere Wirkungsgrade aufweisen, ist bei einem mobilen Bedarf von Energie mittelfristig kein Verzicht auf Verbrennungsmotoren möglich. Vielfach trifft man aus diesem Grund im PKW-Bereich auf Hybridfahrzeuge, die das Beste beider Konzepte vereinen wollen.

Die Nachteile der Verbrennung sind der Ausstoß des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid (CO_2), meist aus fossilen Energieträgern, sowie die Emission diverser Schadstoffe. Die wichtigsten Schadstoffe sind dabei nicht vollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Partikel. Eine Verringerung des fossilen CO_2 -Ausstoßes ist nur möglich durch Senkung des Kraftstoffverbrauchs oder durch teilweisen oder vollständigen Umstieg auf alternative Kraftstoffe. Doch auch eine Verbrennung von biogenen Kraftstoffen lässt Schadstoffe entstehen und selbst die Verbrennung von Wasserstoff mit Luft erzeugt Stickoxide.

In vielen Ländern der Welt wird die Emission dieser Schadstoffe gesetzlich limitiert. Emissionswerte werden dabei bei der Typzulassung von Fahrzeugen anhand von genormten Fahrprofilen ermittelt. Die Grenzwerte wurden in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich verringert [33, 34]. Nachdem der Grenzwert für CO und HC in Europa seit 2006 für alle neu zugelassenen Fahrzeuge gleich blieb, wurde der Fokus zuletzt auf die Partikelemission bei direkteinspritzenden Ottomotoren und die Stickoxidemission bei Dieselfahrzeugen gelegt. Dies führte zu immer komplexeren und teureren Gesamtsystemen, die dem Verbrennungsmotor aufwändige Abgasreinigungsanlagen zur Seite stellten, um die Grenzwerte einhalten zu können.

Während ein 3-Wege-Katalysator bei stöchiometrischen Verbrennungsprozessen wie dem saugrohreinspritzenden Ottomotor ausreicht, um sowohl HC und CO als auch NO_x im Abgas zu verringern, liegen bei Dieselmotoren und anderen mageren Brennverfahren durch Restsauerstoff im Abgas nicht die erforderlichen chemischen Bedingungen vor, um Stickoxide chemisch umzuwandeln. Oxidierbare Schadstoffe wie HC und CO können in einem Oxidationskatalysator mit dem vorliegenden O_2 zu ungiftigem Wasser und CO_2 umgewandelt werden. Die Freisetzung von Partikeln, die sowohl bei Dieselmotoren als auch direkteinspritzenden Ottomotoren entstehen, kann durch Filterung der Abgase effektiv verhindert werden. Stickoxidemissionen müssen jedoch durch andere Verfahren verringert werden.

Durch innermotorische Maßnahmen wie Abgasrückführung werden weniger Stickoxide gebildet, was jedoch der Effizienz der Motoren durch die geringeren Verbrennungstemperaturen meist entgegenwirkt. Außerdem reicht diese Maßnahme allein nicht mehr aus, um die strengen Stickoxidgrenzwerte, beispielsweise in manchen Staaten der USA von 31 mg/km , erreichen zu können. Mit dem NO_x -Speicherkatalysator und der Selektiven Katalytischen Reduktion (SCR) werden zwei alternative Abgasnachbehandlungssysteme bereits flächen-

deckend und in Serie eingesetzt. Im Speicherkatalysator werden die Stickoxide eingelagert, solange eine oxidierende Atmosphäre im Abgas vorliegt. Aus diesem Grund erfordert diese Technologie periodisch eine Abkehr von verbrauchsoptimalen Betriebszuständen. Ist der Speicherkatalysator voll, wird übermäßig Kraftstoff zugegeben, um die gebundenen Stickoxide reduzieren zu können, bis der Katalysator regeneriert ist. Im Vergleich dazu kann mit SCR-Systemen bei LKW- und großvolumigen PKW-Motoren ein um bis zu 10 % niedrigerer Kraftstoffverbrauch erreicht werden [5].

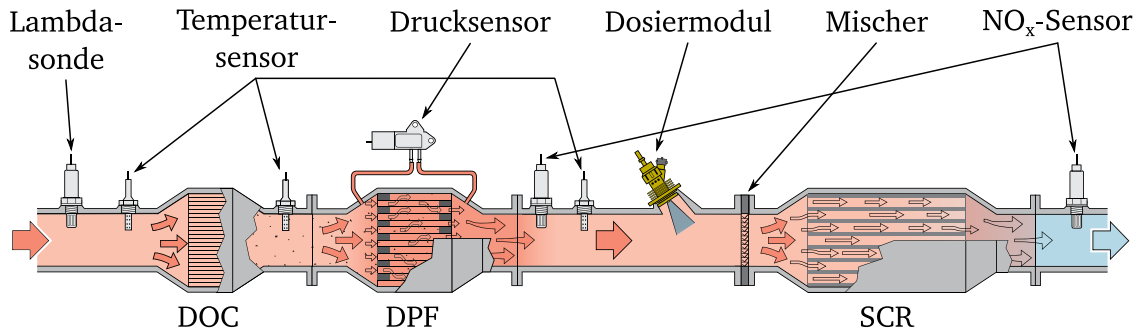
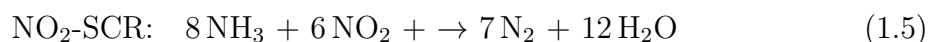
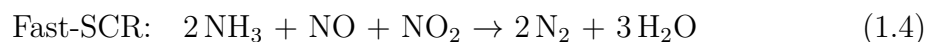
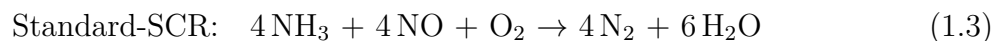


Abbildung 1.2: Das Abgassystem eines modernen Dieselmotors weist einen hohen Komplexitätsgrad auf. Neben den drei Einheiten Diesel-Oxidationskatalysator (DOC), Diesel-Partikelfilter (DPF) und SCR-System stehen eine Reihe Sensoren zur Verfügung, die zur Überwachung und Regelung genutzt werden. Die Zugabe des Reduktionsmittels AdBlue erfolgt über das Dosiermodul direkt vor dem Mischer. [87]

Die SCR-Technologie stammt aus der Rauchgasentstickung in Kraftwerken. SCR-Systeme benötigen zur Reduktion von Stickoxiden in einem Katalysator ein zusätzliches Reduktionsmittel, das nicht im Abgas vorhanden ist. Als Reaktionspartner hat sich Ammoniak (NH_3) etabliert, welches in mobilen Anwendungen jedoch aufgrund seiner Gefährlichkeit für Mensch und Umwelt nicht in Reinform mitgeführt wird. Hier hat sich eine 32,5 %-ige Harnstoff-Wasser-Lösung, genannt AdBlue, auf dem Markt durchgesetzt [51]. In dieser Form ist das Reduktionsmittel ungiftig und auch hygienisch unbedenklich. Dies beweist auch die Vielzahl der auf dem Markt erhältlichen kosmetischen Produkte mit Harnstoffzusatz. AdBlue wird wie in Abbildung 1.2 direkt in den Abgasstrang dosiert und der Harnstoff wandelt sich bei den vorliegenden hohen Temperaturen schrittweise über Isocyansäure zu Ammoniak um:



Anschließend reagiert NH_3 katalytisch mit den Stickoxiden zu unbedenklichem Stickstoff und Wasser. Dabei werden drei Hauptreaktionen unterschieden [15]:



Eine NO_x -Konversionsrate von 100 % kann schon bei relativ niedrigen Temperaturen im Katalysator um 275 °C erreicht werden, wenn die Stickoxide NO und NO_2 im Verhältnis

1 vorliegen. Bei einem Überschuss an NO sind höhere Temperaturen nötig, während bei einem Überschuss an NO₂ die Konversionsrate abnimmt [15].

Die Nachteile des SCR-Systems sind offensichtlich höhere Komplexität, höhere Systemkosten und größeres Gewicht sowie die Notwendigkeit, einen zusätzlichen Betriebsstoff im Fahrzeug bevorraten und nachfüllen zu müssen. Für den gewerblichen Gütertransport stehen jedoch Betriebskosten im Vordergrund, weshalb die SCR-Technologie in schweren Nutzfahrzeugen ausschließlich angewendet wird [112]. Im PKW-Bereich müssen Fahrzeuge der Mittel- und Oberklasse ebenfalls oft mit SCR-Systemen ausgestattet werden, da mit Speicherkatalysatoren die Emissionsvorgaben nicht erfüllt werden können. Die Hersteller stehen daher vor der Herausforderung, AdBlue auf kleinstem Raum homogen mit der Strömung zu vermischen. Dabei darf es auch lokal nicht zu einer Überdosierung und damit zu Ammoniak Schlupf kommen. Zu wenig AdBlue lässt wiederum den Stickoxidumsatz sinken.

Seit kurzer Zeit stehen die bisherigen Prüfstandsmessungen im Zulassungsprozess von Fahrzeugen auf Basis idealisierter Fahrprofile öffentlich in der Kritik. Die Ruf nach realistischeren Testverfahren wird lauter, damit gesetzliche Grenzwerte für alle Betriebszustände eines Fahrzeugs eingeführt und überprüft werden können. Dabei werden insbesondere PKW im Betrieb kaum stationär betrieben. In der Konsequenz sind Abgasreinigungssysteme gefordert, die jederzeit die Spezifikationen einhalten. Eine probate Methode, dies in der Auslegungsphase von SCR-Systemen zu überprüfen, ist die räumlich aufgelöste Messung von Ammoniakkonzentrationen hinter dem SCR-Katalysator bei Abwesenheit von Stickoxiden. Die Wabenstruktur des Katalysators lässt eine Vermischung der Gasströme von unterschiedlichen Kanälen nicht zu. Anhand der Ammoniakverteilung hinter dem Katalysator kann daher auf die AdBlue-Verteilung vor dem Katalysator geschlossen werden. Für diese Aufgabe ist eine Messtechnik notwendig, die Ammoniakkonzentrationen in Abgas unter allen Betriebsbedingungen messen kann und darüber hinaus die Strömungsverhältnisse nicht selbst beeinflusst. Wichtig sind außerdem eine hohe zeitliche Auflösung und Präzision. Eine direkte Messung der Konzentrationsverteilung im Abgas (in situ) mit minimalinvasiven Messmethoden ermöglicht dabei die direkte Untersuchung instationärer Betriebszustände.

Die Fahrzeugapplikation kennt Ammoniaksensoren, die den Sauerstoffsensoren (Lambda-sonde) in Aufbau und Erscheinungsform ähneln. Sie nutzen die Abhängigkeit der Spannung zwischen zwei Elektroden aus Metalloxiden von der Ammoniakkonzentration des umgebenden Gases. Die kleinsten messbaren Konzentrationen liegen bei etwa 1 ppmv mit Antwortzeiten um 5 s und die Einsatztemperaturen reichen bis 720 K [117]. Querempfindlichkeiten auf andere Abgasspezies wie Wasser und Sauerstoff sind die Nachteile dieser Ammoniaksensoren. Aktuelle Veröffentlichungen zeigen, dass der Bedarf an solchen Sensoren vorhanden ist und stetig daran geforscht wird [96]. Für die Bestimmung von Konzentrationsverteilungen sind diese Sensoren allerdings ungeeignet.

Üblicherweise wird Ammoniak bei Emissionsmessungen und an Abgasprüfständen mit Massenspektrometern [15, 116] oder Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometern [100] detektiert, wie auch zahlreiche kommerziell erhältliche Emissionsmesssysteme belegen. Neben einer zeitlichen Auflösung im Bereich mehrerer Sekunden setzen diese ex-

traktive Probennahme voraus, was einerseits die Konzentrationsmessung auf den Ort der Probennahme beschränkt und andererseits Fremdkörper in der Strömung erfordert. Eine räumlich aufgelöste Messung durch Probennahme an mehreren verschiedenen Stellen ist somit langwierig und kann nur für stationäre Betriebszustände erfolgen. Um die Anforderungen an die Messtechnik zu erfüllen, bieten sich spektroskopische Messmethoden an. Durch die Nutzung von Licht als Messinstrument bleibt eine direkte Beeinflussung der Strömung ausgeschlossen. Hohe Zeitaufösungen und Selektivität sind weitere Vorteile spektroskopischer Verfahren. Nachfolgend wird eine Übersicht über spektroskopische Sensoren gegeben, die grundsätzlich Ammoniak unter den gegebenen Betriebsbedingungen messen können.

1.1 Spektroskopische Konzentrationssensoren

Spektroskopische Messtechnik zur Konzentrationsbestimmung von Ammoniak ist so vielfältig wie ihre Anwendungsgebiete. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von der Agrar- und Chemieindustrie über die Fahrzeugtechnik bis zur Medizin. Die Ammoniaküberwachung unter atmosphärischen Bedingungen stellt dabei andere Anforderungen an Zeitauflösung, Genauigkeit und Einsatzbedingungen, als eine Atemanalyse in der Diagnose von Magengeschwüren oder chronischer Niereninsuffizienz [109]. Zur Erfassung von Konzentrationsverteilungen ist die Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) prinzipiell sehr gut geeignet. Hierbei werden durch einen Laserpuls Moleküle in einem Messvolumen zum Fluoreszieren angeregt. Wird der Laserpuls als Lichtschnitt durch das Messvolumen geleitet und das Fluoreszenzlicht auf eine Kamera abgebildet, können zweidimensionale Konzentrationsverteilungen im Einzelschuss gemessen werden. Bei Ammoniak liegt die Anregungsfrequenz im Bereich der Vakuumultraviolettstrahlung ($VUV - <200\text{ nm}$), was eine Zwei-Photonen-Anregung nötig macht [122]. Die kürzliche Anwendung in einer Verbrennungsumgebung zeigt bei Einstrahlung von 250 MW/cm^2 eine Nachweisgrenze von $800\text{ ppm}_V\text{ NH}_3$ in einem Sichtfeld von 1 cm^2 [8]. Der komplizierte Aufbau sowie die hohe Nachweisgrenze in diesem kleinen Sichtfeld machen die Methode ungeeignet für das vorliegende Problem.

Eine weitere Methode der spektroskopischen Konzentrationsmessung ist die entartete Vier-Wellen-Mischung. Dabei werden drei IR-Laserstrahlen im Messvolumen fokussiert, wodurch ein vierter Laserstrahl erzeugt wird, dessen Intensität abhängig von der Konzentration der Zielspezies ist. Mit aufwendiger Lasertechnik aus Nd:YAG-Pumplaser und Farbstofflaser werden Ammoniakkonzentrationen bei bis zu 820 K gemessen [91]. Von Nachteil sind der komplizierte und teure Aufbau, die auf ein kleines Volumen beschränkte Messung (hier $<1\text{ mm}^3$) und die erreichte Nachweisgrenze von 7900 ppm_V . Dadurch ist diese Technik bislang für einen industriellen Einsatz ungeeignet.

Eine weitere Methode zur hochgenauen Messung von Konzentrationen ist die Absorptionsspektroskopie. In den letzten Jahrzehnten hat sich durch die immer besser werdende Verfügbarkeit kleiner und günstiger Halbleiterlaser ein weites Feld der optischen Gassensorik ergeben. Durch die Anregung von Rotations-Vibrationsübergängen der Moleküle im nahen und mittleren Infrarot (NIR, MIR) werden hochsensitive Messungen möglich. Gerade die In-situ-Messung wurde in den letzten Jahren immer wieder erfolgreich auch in

schwierigen Umgebungsbedingungen wie Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen demonstriert [6, 28, 77, 95, 105, 115]. Absorptionsspektroskopie wurde darüber hinaus bereits erfolgreich im System DEGAS IV des Fraunhofer IPM zur Abgasanalyse eingesetzt [92]. Erst kürzlich wurde das System zum DEGAS-Next weiterentwickelt und ist nun auch in der Lage, Ammoniakkonzentrationen zu bestimmen [45]. Aus diesem Grund wird die Absorptionsspektroskopie als geeignetste optische Messtechnik bewertet, um Ammoniakkonzentrationen in situ in Abgasströmen messen zu können. Nachfolgend wird daher eine Übersicht verschiedener Ammoniaksensoren gegeben, die auf diesem Prinzip beruhen.

Ammoniak-Spektrometer lassen sich nach der verwendeten Wellenlänge untergliedern. Die stark absorbierenden fundamentalen Rotations-Vibrationsübergänge von Ammoniak werden von MIR-Strahlung angeregt, während die NIR-Strahlung die schwächeren Kombinations-Banden nutzt. Die ersten Messungen mit einem Raumtemperatur-Diodenlaser im 2 μm -Band von Ammoniak werden 1998 durchgeführt und weisen bei einer Zeitauflösung von 0,08 s bereits eine Nachweisgrenze von 1 ppm_V auf [69]. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an einer präparierten Probe durchgeführt. Um die Nachweisgrenzen verschiedener Absorptionsspektrometer vergleichen zu können, werden sie im weiteren Verlauf auf die Absorptionslänge normiert in $\text{ppm}_V \text{ m}$ angegeben, was in diesem ersten Fall auf 30 $\text{ppm}_V \text{ m}$ führt.

Die störende Absorption von H_2O und CO_2 in diesem Spektralbereich führte zunächst zur Nutzung kürzerer Wellenlängen [71]. Hier wird durch Absorption bei 1,495 μm eine Nachweisgrenze von 4 $\text{ppm}_V \text{ m}$ mit zeitlicher Auflösung von 1 s bei einfachem Strahldurchgang durch eine Gasprobe unter Raumtemperatur erreicht. Erste Hochgeschwindigkeitsmessungen mit einem VCSE-Laser erlaubten es, Spektren bei 1,54 μm mit bis zu 200 kHz aufzunehmen [111]. Eine Nachweisgrenze wird hier jedoch nicht angegeben.

Messungen außerhalb von Laborumgebungen in einem Biogasreaktor fanden unter Nutzung einer extraktiven Multipass-Zelle mit 36 m Absorptionslänge statt. Im Spektralbereich von 1,53 μm konnte eine kleinste Konzentration von 25 $\text{ppm}_V \text{ m}$ alle 30 s detektiert werden [16], was sich durch Nutzung eines Lasers bei 2,0 μm durch die stärkere Absorption auf 9 $\text{ppm}_V \text{ m}$ alle 8 s verbessern ließ [120]. In diesen Arbeiten wird außerdem auf die einfache Justage und die Robustheit fasergekoppelter Systeme hingewiesen. Die selbe Arbeitsgruppe führte auch erste Hochtemperatur-Messungen im Abgas eines Laborbrenners bei bis zu 530 K Gastemperatur durch und kann dort eine Nachweisgrenze von 12 $\text{ppm}_V \text{ m}$ bei einer Zeitauflösung von 0,016 s vorweisen [119]. Es wurde das 1,5 μm -band von Ammoniak genutzt. Das Abgas wurde durch eine spezielle Messzelle mit doppeltem Strahldurchgang geleitet.

Durch die Erreichbarkeit der 2,3 μm -Bande seit einigen Jahren können niedrigere Nachweisgrenzen trotz guter Separation von H_2O - und CO_2 -Linien erreicht werden [13]. Eine Entwicklung speziell für die In-situ-Messung von Ammoniak in Abgas nutzt einen DFB-Laser bei 2,25 μm [14]. Der Aufbau mit zwei Fenstern an einem Abgasrohr erreicht im Labor bei zweifachem Strahldurchgang eine Nachweisgrenze von 1,8 $\text{ppm}_V \text{ m}$ in bis zu 620 K heißem Abgas bei einer Zeitauflösung von 1 s.

Der grundsätzlich starker absorbierende MIR-Spektralbereich wird zumeist zur Spurengasanalyse in atmosphärischen Anwendungen genutzt. Die hier um zwei bis drei Größen-

ordnungen höhere Absorptionsstärke von Ammoniak macht Nachweisgrenzen im ppb_V-Bereich möglich. Die Spektrometer nutzen Quantenkaskadenlaser zwischen 9 μm und 10,5 μm und arbeiten zusätzlich mit Multipass-Zellen, wodurch Absorptionslängen bis zu 76 m möglich werden [32, 39, 53, 65]. Neueste Veröffentlichungen zeigen mögliche Nachweisgrenzen von 0,009 ppm_V m bei einer Zeitauflösung von 0,1 s [70]. Diese Laborsysteme messen Ammoniak unter Umgebungsbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur.

Das bereits angesprochene DEGAS-Next Abgasanalysesystem des Fraunhofer IPM nutzt ebenfalls einen QCL-Laser bei 10,4 μm . Die Messung findet in einer Messzelle bei 50 mbar und 380 K statt, wo eine Zeitauflösung von 0,02 s und eine Nachweisgrenze von 0,8 ppm_V m erreicht werden [45]. Ein weiteres QCL-System ist auf die In-situ-Messung bei hohen Temperaturen zugeschnitten [80]. Die Anordnung im Labor leitet das Abgas eines Brenners durch eine 179 cm lange Absorptionszelle mit Fenstern. Der Aufbau beweist, dass in diesem Spektralbereich auch in 600 K heißen Gasströmungen Nachweisgrenzen von 0,5 ppm_V m mit Zeitaufösungen von 0,01 s machbar sind.

Nicht oft findet man Angaben zur Unsicherheit der Messsysteme. Einem Ammoniak-Atemsensor mit QCL-Laser bei 9,06 μm wird bei einer Nachweisgrenze von 0,5 ppm_V m eine Unsicherheit von 5 % zugesprochen [78]. Ein auf einem PKW montierter QCL-Spuren-gassensor bei der selben Wellenlänge wird mit 10 % Unsicherheit angegeben [103].

Die Übersicht über bestehende Ammoniak-Absorptionsspektrometer zeigt, dass das Messverfahren bereits vielfach erfolgreich angewendet wurde. Die Anwendung in der Abgasanalyse mit hoher zeitlicher Auflösung und niedrigen Nachweisgrenzen wurde ebenfalls bereits demonstriert. Eine Ammoniak-Detektion in situ bei hohen Temperaturen konnte bisher allerdings nur im Labor umgesetzt werden [14, 80]. Die mit dem DFB-Laser in [14] erreichte Zeitauflösung von 1 s ist jedoch für eine Untersuchung zeitlich instationärer Vorgänge in Abgasanlagen zu lang [45]. Einzig das QCL-System in [80] weist mit 0,5 ppm_V m und 0,01 s die erforderlichen Kennwerte auf.

1.1.1 Absorptionstomographie

Die Randbedingungen erfordern ein Messsystem, das Ammoniakverteilungen in einem Abgasprüfstand zur Charakterisierung von SCR-Systemen detektieren kann. Die Absorptionsspektroskopie ermöglicht allerdings durch ihr Messprinzip keine räumlich auflösenden Messungen. Bisherige Arbeiten kombinieren aus diesem Grund die Vorteile der einfachen Umsetzbarkeit und robusten Funktionalität mit tomographischen Verfahren zur Rekonstruktion zweidimensionaler Verteilungen. Eine Anordnung von insgesamt 28 Sendern und Empfängern in einem Kreisring wird in [12] beschrieben, mit dem die Verteilung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Zylinder eines Hubkolbenmotors gemessen werden kann. Basierend auf dieser Idee werden verschiedene Rekonstruktionsalgorithmen und Strahlanordnungen in [18] untersucht. Erste Versuche werden mit einem auf 32 Strahlen erweiterten System durchgeführt, indem ein kreisrunder Propan-Strahl rekonstruiert wird [47]. Das System wird anschließend weiter entwickelt, so dass in [125] eine modifizierte Zylinderkopfdichtung gezeigt werden kann, in die Lichtwellenleiter eingelassen sind. Damit ist eine Rekonstruktion der Kohlenwasserstoffverteilung in einem Serienmotor auf Basis von Ab-

sorptionsspektroskopie möglich. Die Entwicklung neuer Algorithmen zeigt den negativen Einfluss verrauschter Messdaten auf das Rekonstruktionsergebnis, was unter anderem in der Konstruktion besonders rauscharmer Sensoren mündet [124] und die Strahlanordnung bei der Tomographie mit stark limitierter Messanzahl in den Vordergrund rückt [107]. Eine Alternative zu einzelnen Strahlen ist die fächerförmige Anordnung, bei der von einer Strahlquelle mehrere Strahlen ausgehen [60, 118]. Dies ermöglicht eine größere Anzahl an Messungen, die zur Rekonstruktion zur Verfügung stehen, wurde bisher jedoch nur an offenen Systemen gezeigt. Eine weitere Möglichkeit ist die lineare Traversierung einer einzigen Strahlquelle und die zusätzliche Rotation des Messobjekts [3]. Dies ermöglicht jedoch keine gleichzeitige Erfassung der Konzentration entlang aller Strahlen und ist daher nur zur Untersuchung stationärer Phänomene an offenen Systemen geeignet.

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die Bestimmung der Ammoniakverteilung in einem Abgasprüfstand direkt hinter dem SCR-Katalysator erfordert eine schnelle und zuverlässige Messtechnik. Das System muss unter allen Betriebsbedingungen einsatzbereit sein und soll darüber hinaus die Strömungsverhältnisse nicht selbst beeinflussen. Die In-situ-Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) weist einerseits die ausreichende Robustheit und andererseits die nötige Sensitivität und Zeitauflösung auf und wird deshalb als Methode gewählt. Zur Bestimmung von Konzentrationsverteilungen wird auf vorhandenen Konzepten zur tomographischen Rekonstruktion zweidimensional verteilter Messgrößen auf Basis weniger nulldimensionaler Eingangsgrößen aufgebaut.

Die Aufgabe besteht weiter darin, ein minimalinvasives Absorptionsspektrometer zu entwerfen, das im Temperaturbereich von 450 K bis 800 K Ammoniakkonzentrationen messen kann. Die Zeitauflösung soll dabei nach [45] bei mindestens 0,02 s liegen, um auch instationäre Betriebspunkte auflösen zu können. Da der Sensor die Brutto-Mengen von Ammoniak im niedrigen dreistelligen ppm_V-Bereich misst, die in SCR-Anwendungen dem Abgas zugegeben werden. Daher wird eine Nachweisgrenze ≤ 100 ppm_V gefordert. Neben den messtechnischen Anforderungen muss das Spektrometer so beschaffen sein, dass es durch aggressive Medien im Abgas nicht beschädigt wird und darüber hinaus den Abgasstrom gegen die Umgebung abdichtet. Um mit tomographischen Algorithmen die Konzentrationsverteilung rekonstruieren zu können, muss das Spektrometer mehrere Absorptionspfade gleichzeitig vermessen können. Ein einfacher Aufbau, kostengünstig zu beschaffende Komponenten und ein zuverlässiger Betrieb stehen bei der Entwicklung im Vordergrund.

Im Verlauf dieser Arbeit werden daher zunächst die Grundlagen vermittelt, die zum Verständnis der Methode und der Funktionsweise der Komponenten wichtig sind. Besonderes Augenmerk wird auf die Beschreibung der spektroskopischen Modelle gelegt, die einen resonanten Absorptionsvorgang beschreiben. Dem schließt sich eine Beschreibung eines typischen Messaufbaus an, anhand dem die Charakterisierung und das Betriebsschema der Strahlquelle, die Datenaufnahme und die Auswertung von Messdaten von den Rohdaten bis zur zweidimensionalen Konzentrationsverteilung beschrieben werden. Dieser allgemei-

ne Teil kann für jedes TDLAS-Spektrometer gelten, unabhängig von der zu messenden Zielspezies.

Die Nutzung des Spektrometers als Ammoniaksensor in einer Hochtemperaturumgebung erfordert die sorgfältige Auswahl eines Absorptionsübergangs, was im vierten Kapitel dieser Arbeit beschrieben wird. Da die Konzentrationsmessung auf Literaturangaben zum spektroskopischen Verhalten von Ammoniak beruht, ist die Genauigkeit des Sensors von der Qualität dieser Literaturwerte abhängig. Im vorliegenden Fall weisen diese sehr große Unsicherheiten auf, weshalb eine Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften von Ammoniak im beobachteten Wellenlängenbereich erforderlich ist. Der Aufbau einer Hochtemperatur-Vakuum-Messzelle zu diesem Zweck und die Durchführung und Auswertung umfangreicher Charakterisierungsmessungen werden vorgestellt. Diesen Ausführungen folgt die ausführliche Dokumentation des Entwurfs der Spektrometerkomponenten, die in direktem Kontakt zur Abgasströmung stehen.

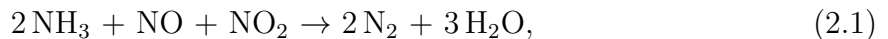
Nach diesen Schritten ist das Spektrometer einsatzbereit. Es folgt ein Einsatz an einem SCR-Prüfstand beim Industriepartner Robert Bosch GmbH. Nach der Darstellung des Versuchsaufbaus und der Durchführung werden anhand von Messergebnissen Kennwerte für die Leistungsfähigkeit des Spektrometers abgeleitet. Darüber hinaus dient eine konventionelle extraktive Messtechnik dem Vergleich der erhaltenen Ergebnisse. Abschließend werden bereits erfolgte und mögliche Optimierungen am Spektrometer beschrieben und deren Auswirkungen auf zukünftige Messungen prognostiziert. Um die Einsatzfähigkeit des entwickelten Sensors auch in realem Dieselabgas zu bestätigen, werden hiernach zusätzliche Messungen an einem Dieselmotor des Fachgebiets Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität Darmstadt beschrieben. Die Arbeit endet mit ihrer Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse in den soeben vorgestellten Stand der Technik sowie einem Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Zustandsgrößen in Gasgemischen

In den Reaktionsgleichungen chemischer Reaktionen wie den SCR-Reaktionen werden allgemein Anzahlen N der beteiligten Moleküle, bilanziert. So beschreibt



dass zur stöchiometrischen Reduktion jeweils eines Moleküls NO und NO₂ genau 2 Moleküle Ammoniak benötigt werden. Bei der Analyse von Reaktionen in Gasgemischen ist daher der Stoffmengenanteil χ einer Komponente ein wichtiges Kriterium.

$$\chi_i = \frac{N_i}{N_{\text{gesamt}}} \quad (2.2)$$

Allerdings wird häufig bei der Beschreibung von Gaszusammensetzungen nicht von Stoffmengenanteilen sondern von Konzentrationen gesprochen. Allgemein bezeichnet der Begriff Konzentration eine Gehaltsangabe pro Volumen, im Zusammenhang mit Gasgemischen ist damit im üblichen Sprachgebrauch jedoch meist die Volumenkonzentration $\frac{V_i}{V_{\text{gesamt}}}$ gemeint. Diese normalerweise einheitenlose Größe wird bei geringen Konzentrationen auch oft in ppm - allgemein 1 Millionstel - angegeben. Dabei entspricht 1 ppm_V einer Volumenkonzentration von $1 \cdot 10^{-6}$. In dieser Arbeit ist mit Konzentration entsprechend immer die Volumenkonzentration des genannten Stoffes gemeint, sowie die Einheit ppm_V ebenfalls auf Volumenanteile bezogen ist.

Die Verknüpfung der Teilchenzahl N mit den thermodynamischen Größen Druck p , Volumen V , Temperatur T erfolgt im einfachsten Fall durch die thermische Zustandsgleichung idealer Gase:

$$pV = Nk_{\text{B}}T. \quad (2.3)$$

Da diese für ideale Einstoffsysteme und Mischungen idealer Gase gleichermaßen gilt, kann man schlussfolgern, dass

$$\frac{V_i}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{N_i}{N_{\text{gesamt}}} = \frac{p_i}{p_{\text{gesamt}}}. \quad (2.4)$$

Dies bedeutet, dass bei Betrachtung idealer Gase Konzentration und Stoffmengenanteil χ einer Komponente gleich sind und darüber hinaus auch durch den Quotienten aus Partial- und Gesamtdruck ausgedrückt werden können.

2.2 Absorptionsspektroskopie

Um die Ergebnisse dieser Arbeit besser einordnen zu können, müssen grundlegende Kenntnisse über Absorption, Spektroskopie und Linienmodellbildung vorhanden sein. Diese Grundlagen werden in den folgenden Abschnitten zusammengefasst. Die dargestellten Informationen stammen hauptsächlich aus Lehrbüchern über die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie [21, 29, 58, 68].

2.2.1 Absorption

Allgemein wird Licht beim Durchgang durch Materie abgeschwächt. Die beschreibende und leicht zu messende Größe ist die Intensität I des Lichts, eine Flächenleistungsdichte. Die Ursache der Abschwächung kann dabei vielfältiger Natur sein, wie zum Beispiel durch Streuung an Partikeln. Makroskopisch betrachtet ist die inkrementelle Abnahme der Intensität $-dI$ dabei proportional zur Intensität selbst und zur Laufstrecke dL im Medium: $-dI \propto IdL$. Fügt man der Relation noch den Absorptionskoeffizienten α hinzu erhält man

$$dI = -\alpha IdL, \quad (2.5)$$

wobei α von den Eigenschaften sowohl der durchquerten Materie als auch des Lichts abhängen kann. Durch Integration erhält man die Intensität I nach beliebiger Wegstrecke L , abhängig von der ursprünglichen Intensität I_0 :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (2.6)$$

Diese Gesetzmäßigkeit wird Lambert-Beer'sches Gesetz genannt. Sie gilt in dieser Form jedoch nur bei entlang des Lichtstrahls konstantem Absorptionskoeffizienten. Eine weitere Größe kann aus dieser Beschreibung der Absorption abgeleitet werden. Löst man die Gleichung nach dem Exponenten auf, erhält man die (natürliche) Absorbanz oder auch Optische Dichte des durchstrahlten Materials:

$$OD_e = \alpha L = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.7)$$

In der Literatur wird die Optische Dichte oft auch über den dekadischen Logarithmus definiert. Der direkte Zusammenhang zum Absorptionskoeffizienten α , wie er hier definiert ist, muss dann jedoch um den Faktor $\log_{10}(e)$ erweitert werden. Es wird aus diesem Grund hier darauf hingewiesen, dass bei Optischer Dichte und Absorbanz in dieser Arbeit aus Gründen der Einfachheit immer die oben geltende Definition über den natürlichen Logarithmus gemeint ist.

Diese rein phänomenologische Beschreibung der Absorption wird im Folgenden für die Anwendung in der Absorptionsspektroskopie erweitert.

2.2.2 Spektrale Übergänge

Die fundamentalen Modelle der Quantenmechanik besagen, dass Moleküle und Atome nur diskrete Energiezustände annehmen und Übergänge zwischen den Zuständen durch

Energieaufnahme bzw. -abgabe erfolgen kann. Der Betrag der mit der Umgebung ausgetauschten Energie entspricht dabei genau der zu überwindenden Energielücke. Findet ein Austausch durch Strahlung statt, so sind die Energieträger bei dieser Art von Übergängen Photonen, also Lichtquanten. Gemäß dem Welle-Teilchen-Dualismus kann Lichtquanten neben ihrem Energiebetrag E auch eine Schwingungsfrequenz ν zugeordnet werden, welche über das Planck'sche Wirkungsquantum h gemäß

$$E = h\nu \quad (2.8)$$

miteinander verknüpft sind. Um die Fortbewegung der Lichtteilchen zu beschreiben, rückt man vom Teilchenmodell ab in das Modell der elektromagnetischen Welle, in dem durch die Frequenz ν und die als Naturkonstante feste Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c auch die Wellenlänge λ der Strahlung gemäß der Gleichung

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.9)$$

gegeben ist. Eine in der Absorptionsspektroskopie jedoch gebräuchlichere Größe ist der Kehrwert der Wellenlänge: die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Betrachtet man also den Übergang von einem niedrigen Energiezustand E'' in einen höheren Zustand E' , so muss ein Photon die Wellenzahl

$$\tilde{\nu}_c = \frac{E' - E''}{hc} \quad (2.10)$$

besitzen, um seine Energie an das Molekül übertragen zu können. Nach dem Energieübertrag existiert das Photon nicht mehr, es wurde absorbiert. Man spricht auch von resonanter Absorption, wenn die o. g. Bedingung erfüllt ist. Genauso kann es beim Übergang von einem angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand zur Emission von Lichtquanten kommen. Dies passiert ohne äußere Einwirkung auf das Molekül oder Atom nach einer gewissen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes. Allerdings kann die Emission auch durch Einstrahlung eines resonanten Photons stimuliert werden. Das eingestrahlte und das entstandene emittierte Photon sind in diesem Fall kohärent, also in Wellenzahl, Schwingungsphase und Ausbreitungsrichtung identisch. Je nach Ursache spricht man demnach von spontaner oder stimulierter Emission.

2.2.3 Linienform

Durchstrahlt man ein mit Molekülen in der Gasphase gefülltes Volumen mit Licht und detektiert die transmittierte Strahlung über eine gewisse Bandbreite, so erkennt man für die vorhandenen Moleküle charakteristische Einbrüche der Intensität, deren Lage im Spektrum durch Gleichung 2.10 festgelegt ist. Bei näherer Betrachtung fällt jedoch auf, dass diese Absorptionslinien spektral nicht unendlich schmal sind, was sich auch durch eine bessere spektrale Auflösung des Messgeräts nicht ändert. Absorptionslinien nehmen also gewisse Formen an, deren Kontur durch die so genannte Linienformfunktion $\Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c)$ um die Linienmitte bei $\tilde{\nu}_c$ beschrieben werden kann. Anschaulich kann man diese auch als Häufigkeitsverteilung der absorbierten Photonen begreifen, weshalb eine Normierung auf $\int \Phi d\tilde{\nu} = 1$ sinnvoll ist.

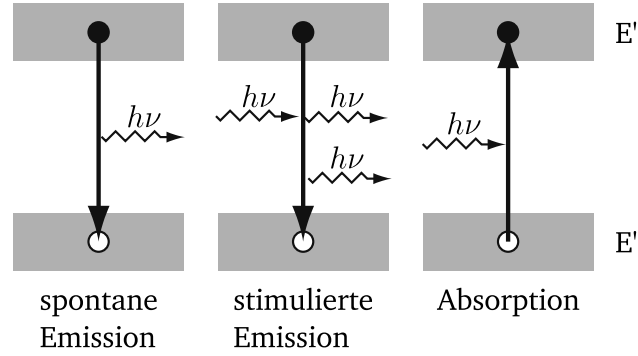


Abbildung 2.1: Der strahlende Übergang zwischen zwei Energiezuständen E' und E'' ohne Einfluss eines anderen Photons heißt spontane Emission. Ein resonanter Übergang kann auch durch ein eingestrahktes Photon der Energie $h\nu = E' - E''$ ausgelöst werden. Bei Energieabgabe handelt sich um stimulierte Emission, bei Energieaufnahme wird das Photon absorbiert. [75]

Es ist in der Spektroskopie von essentieller Bedeutung, dass die Linienformen der betrachteten Spezies bekannt sind, um sie von Störeinflüssen im Spektrum, z. B. durch andere Absorber, unterscheiden zu können. Um Konzentrationen mit der TDLAS zu ermitteln, wird beispielsweise ein Linienmodell an ein Transmissionsspektrum angepasst (vgl. Abschnitt 3.3). Daher ist die Kenntnis der formgebenden Mechanismen und mathematischen Beschreibungsmodelle unverzichtbar. Da quantenmechanische Vorgänge wie die resonante Absorption immer auch eine statistische Komponente besitzen, liegt die Verwendung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen wie der Normalverteilung ($\Phi_{\text{Gauß}}$) oder der Cauchy-Lorentz-Verteilung (Φ_{Lorentz}) nahe, die in Abbildung 2.2 in flächennormierter Form dargestellt sind. In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Linienverbreiterungsmechanismen und ihre zugehörige Linienformfunktion erläutert.

Natürliche Linienbreite

Jeder angeregte Zustand hat eine gewisse mittlere Lebensdauer τ . Durch die Heisenberg'sche Unschärferelation von Energie und Zeit

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.11)$$

ist die Energie dieses Zustands nicht beliebig genau definierbar. Entsprechend werden auch Photonen mit einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ absorbiert, die von der zentralen Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$ geringfügig abweichen. Die Menge der absorbierten Photonen unterschiedlicher Energie kann durch eine Cauchy-Verteilung um die zentrale Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$ beschrieben werden und dies hat eine Absorptionslinienform zur Folge, die durch eine Lorentz-Funktion beschrieben werden kann:

$$\Phi_{\text{nat}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\frac{1}{2}\gamma_{\text{nat}}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c)^2 + (\frac{1}{2}\gamma_{\text{nat}})^2} \quad (2.12)$$

Die natürliche Linienbreite γ_{nat} kann aus Gleichung 2.11 hergeleitet werden:

$$\gamma_{\text{nat}} = \frac{1}{2\pi c\tau}, \quad (2.13)$$

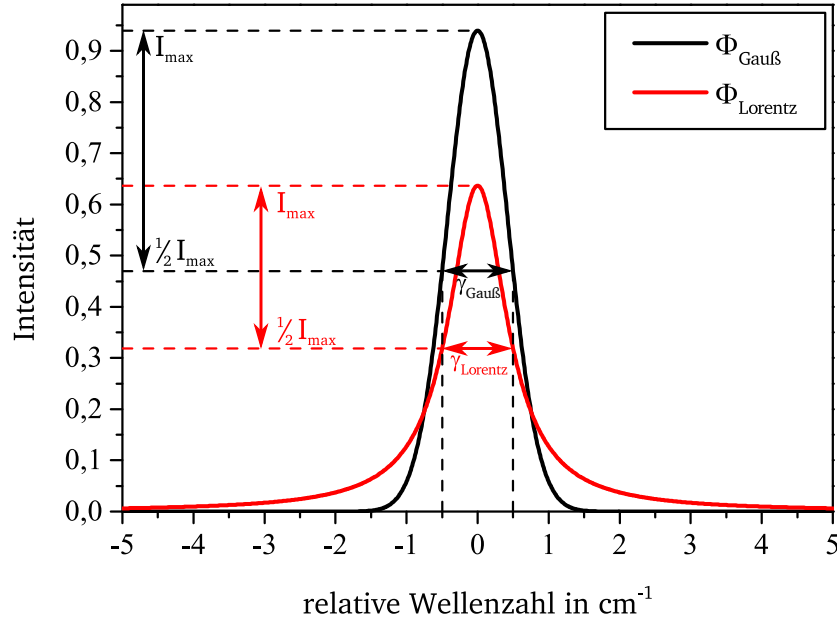


Abbildung 2.2: Vergleich von flächennormierten Gauß- und Lorentz-Linienformen. Beide Profile haben die gleiche Halbwertsbreite $\gamma = 1 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM) und die Normierung fordert, dass die Fläche unter den Profilen $\int \Phi d\nu = 1$ wird. Die Gauß-Form fällt an den Rändern deutlich schneller ab und ist daher im Zentrum höher.

wobei Linienbreiten γ in dieser Arbeit immer als volle Halbwertsbreite – *engl.: FWHM - full width at half maximum* – angegeben werden.

Dopplerverbreiterung

In einem Gas befinden sich alle Moleküle in Bewegung. Da sich die Moleküle mit einer Geschwindigkeitskomponente v parallel zu einem eingestrahnten Photon bewegen können, nehmen diese Moleküle die Photonenfrequenz in ihrem Inertialsystem um $\Delta\nu$ verschoben wahr, was auch als Doppler-Effekt bekannt ist:

$$\Delta\nu = \nu \frac{v}{c} \quad (2.14)$$

Entsprechend Gleichung 2.8 hat auch die Energie des Photons im Inertialsystem des Moleküls einen anderen Betrag und erfüllt die Resonanzbedingung nicht. Stattdessen würde ein Photon, das im Inertialsystem des Betrachters eine genau um $\Delta\nu$ verschobene Frequenz hat, die Bedingung erfüllen und absorbiert. Da die Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung vorhergesagt werden kann, kann auch eine Verteilung für die resonante Übergangsfrequenz angegeben werden. Da die Geschwindigkeitskomponente v normalverteilt ist, nimmt die Formfunktion eine Gauß-Verteilung mit dem Erwartungswert $\tilde{\nu}_c$ und der Standardabweichung σ an:

$$\Phi_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c}{\sigma}\right)^2\right)} \quad (2.15)$$

Die Halbwertsbreite kann aus der Standardabweichung durch $\gamma_D = \sigma\sqrt{8\ln 2}$ errechnet werden, wodurch für die Gauß-Verteilung folgt:

$$\Phi_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi}} \cdot e^{\left(-4\ln(2)\left(\frac{\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c}{\gamma_D}\right)^2\right)} \quad (2.16)$$

Der Linienparameter γ_D wird auch Dopplerbreite genannte. Sie kann aus der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ und Gleichung 2.14 berechnet werden:

$$\gamma_D = \sqrt{8\ln(2)} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \cdot \frac{\tilde{\nu}_c}{c} \quad (2.17)$$

Die Doppler-Verbreiterung ist daher nur abhängig von Molekülmasse m und Temperatur T , sowie der Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$ des Übergangs, weshalb sie sich leicht für einen gegebenen thermodynamischen Zustand berechnen lässt.

Stoßverbreiterung

In einem Gasgemisch kommt es zu Stößen zwischen gleichen und anderen Molekülen. Diese Stöße verkürzen die Lebensdauer der angeregten Zustände, was wiederum nach Gleichung 2.11 die Unschärfe des spektralen Übergangs erhöht und somit die Absorptionslinie verbreitert. Da mit steigendem Druck die freie Weglänge der Moleküle immer kleiner wird, kommt es auch häufiger zu Stößen. Ebenso kommt es durch die Annäherung der Moleküle zu einer Verschiebung der Übergangsfrequenz um den Betrag $\tilde{\nu}_{ds}$, da die Energieniveaus sich bei Annäherung zweier Stoßpartner abhängig von ihrer Entfernung zueinander ändern (vgl. Abbildung 2.3). Da die Abstände zwischen Molekülen abhängig von Druck und Temperatur statistisch verteilt sind, hat auch dieser Effekt eine Verbreiterung des Linienprofils zur Folge. Durch die lineare Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte und damit vom Druck wird der Mechanismus auch oft Druckverbreiterung genannt; bei Wechselwirkung zwischen gleichen Molekülen Eigendruckverbreiterung.

Die Anschauung zeigt, dass die resultierende Linienform wieder mit einem Lorentz-Profil (analog Gleichung 2.12) beschrieben werden kann:

$$\Phi_{\text{Stoß}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\gamma_{\text{Stoß}}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c - \tilde{\nu}_{ds})^2 + (\frac{1}{2}\gamma_{\text{Stoß}})^2} \quad (2.18)$$

Die Halbwertsbreite $\gamma_{\text{Stoß}}$ ist zum einen abhängig von der Zusammensetzung des Gasgemischs, da unterschiedliche Moleküle jeweils andere Auswirkungen aufeinander haben, und zum anderen vom jeweiligen Übergang selbst, da die Störung durch Stöße nicht auf jeden Energiezustand gleich wirkt. Dieser Verbreiterungsmechanismus ist daher sehr komplex und es existieren keine analytischen Lösungen zur Vorhersage der Stoßverbreiterung. Kennt man jedoch den Anteil an der Linienbreite, der bei einem Referenzzustand durch den Stoßpartner i hervorgerufen wird, so kann man die anteilige Breite für andere thermodynamische Zustände errechnen. Die Linienbreite bei Referenzbedingungen $\gamma_{\text{Stoß,ref}}$ wird

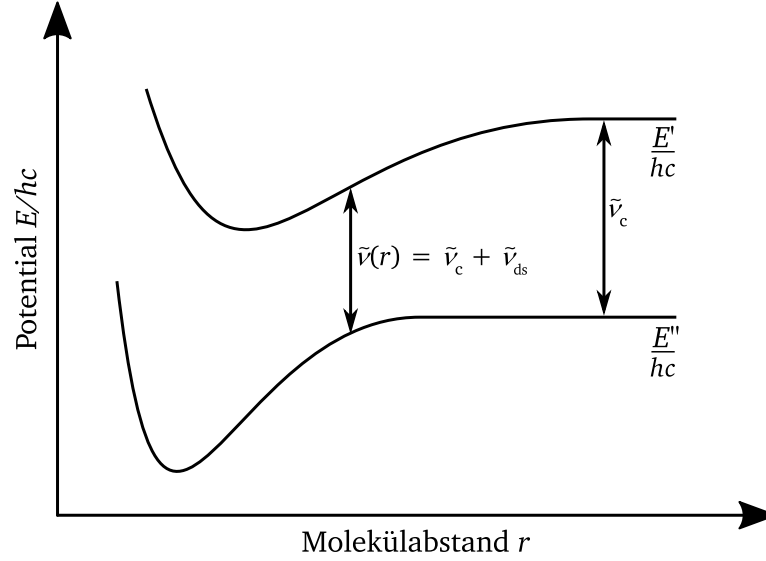


Abbildung 2.3: Die Potentialkurven des Stoßpaares sind abhängig vom Abstand r zwischen den Stoßpartnern. Die Energielücke zwischen den Potentialen der Zustände variiert mit dem Abstand zwischen den Stoßpartnern. Die Übergangswellenzahl $\tilde{\nu}$ ist daher im Vergleich zum ungestörten Molekül um den Betrag $\tilde{\nu}_{ds}$ verschoben. Da die Abstände zwischen Stoßpartnern statistisch verteilt sind, kommt es zusätzlich zu einer Verbreiterung des Übergangs [21].

auch häufig mit dem Referenzdruck p_{ref} zu einem Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_i$ für den jeweiligen Stoßpartner i zusammengefasst:

$$\gamma_{\text{Stoß},i} = \gamma_{\text{Stoß},i,\text{ref}} \cdot \frac{p_i}{p_{\text{ref}}} \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{\vartheta_i} = \hat{\gamma}_i \cdot p_i \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{\vartheta_i} \quad (2.19)$$

Der Temperaturkoeffizient ϑ liegt dabei zwischen 0 und 1. Der Druckverbreiterungskoeffizient kann für viele Moleküle und spektrale Übergänge in HITRAN2012 [89] nachgeschlagen werden. Da diese Datenbank hauptsächlich für umweltphysikalische Problemstellungen verwendet wird, finden sich jedoch nur ein Wert für die Eigendruckverbreiterung $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und ein kombinierter Wert für die Verbreiterung in Luft $\hat{\gamma}_{\text{air}}$. Die Werte beruhen meist auf empirischen Näherungslösungen oder Messungen. Um für eine bekannte Mischung mit den Partialdrücken p_i bei beliebiger Temperatur T aus den Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_i$ einen einzigen Wert für die Stoßverbreiterung $\gamma_{\text{Stoß}}$ zu erhalten, gibt es die Näherungslösung

$$\gamma_{\text{Stoß}} = \sum_i \hat{\gamma}_i p_i \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{\vartheta_i} \quad (2.20)$$

Der Temperaturkoeffizient ϑ wird laut HITRAN2012-Datenbank [89] als für alle Spezies gleich angenommen. Oft ist er nicht experimentell bestätigt oder berechnet, jedoch führt $\vartheta = 0,5$ zu akzeptablen Näherungslösungen, wenn nicht zu stark von der Referenztemperatur abgewichen wird. In neueren Veröffentlichungen [123] wird jedoch darauf hingewiesen, dass nicht nur der Temperaturkoeffizient ϑ von der jeweils störenden Spezies abhängt, sondern auch der Druckshiftkoeffizient d , durch den die Druckverschiebung gemäß $\tilde{\nu}_{ds} = dp$ definiert ist. Dies leuchtet ein, da die Ursache der Verschiebung

und der Druckverbreiterung die gleiche ist. In dieser Arbeit wird jedoch entsprechend der HITRAN2012-Vorgehensweise verfahren, das heißt ausschließlich Temperaturkoeffizient ϑ_{air} und Druckshiftkoeffizient d_{air} verwendet.

Kombinierte Linienform - Das Voigt-Profil

Die Form von Absorptionslinien setzt sich hauptsächlich aus den drei vorgenannten Linienformen zusammen. Erst bei sehr hohen Drücken oder Konzentrationen überwiegt die Stoßverbreiterung derart, dass ein Lorentz-Profil die Linienform ausreichend genau beschreibt. Eine reine Gauß-Form ist durch die immer vorhandene natürliche Linienbreite, die zu einem Lorentz-Profil führt, eigentlich nicht möglich, jedoch ist die natürliche Linienbreite gegenüber der Dopplerbreite um Größenordnungen kleiner und wird daher oft und auch in dieser Arbeit vernachlässigt. Dann wäre bei geringen Drücken, wenn keine signifikante Selbst- oder Fremdverbreiterung auftritt, ein Gauß-Profil als Linienmodell ausreichend. Der Anwendungsbereich des in dieser Arbeit entwickelten Spektrometers liegt jedoch in einem mittleren Druckbereich von etwa 1 bar, so dass eine Überlagerung der Dopplerverbreiterung und der Stoßverbreiterung berücksichtigt werden muss. Mathematisch ausgedrückt, handelt es sich dabei um eine Faltung beider Linienformen

$$\Phi_{\text{Voigt}}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{Lorentz}}(\tilde{\nu}') \cdot \Phi_{\text{Gauß}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' , \quad (2.21)$$

deren Resultat Voigt-Profil genannt wird. Dieses kann nicht analytisch beschrieben werden, es existieren jedoch Näherungslösungen. Die Veröffentlichungen von Pierluissi und Humlicek [48, 49, 82] liegen dabei der in dieser Arbeit verwendeten Approximation zugrunde.

Weitere Einflüsse auf die Linienform

Es existieren noch eine Reihe weiterer Mechanismen, die die Linienform beeinflussen können. Zunächst soll auf die Sättigungsverbreiterung hingewiesen werden. Durch hohe Strahlungsdichten kann es im bestrahlten Volumen zu einer signifikanten Verschiebung der Anzahl an Molekülen auf den beteiligten Energieniveaus kommen. Durch diesen Sättigungseffekt wird die Linienform gegenüber einer ungesättigten Absorption gestaucht. Da diese Stauchung zu den Rändern hin abnimmt, wird die Linienform verbreitert. Die in dieser Arbeit verwendete Strahlungsquelle ruft aufgrund ihrer geringen optischen Leistung jedoch keine Sättigungseffekte hervor, weshalb dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Als zweiter Mechanismus sei der Dicke-Effekt [25] genannt, der eine Verringerung der Dopplerbreite gegenüber dem zuvor beschriebenen Mechanismus hervorruft. Hierbei ist die freie Weglänge der Moleküle klein gegenüber der Wellenlänge des absorbierten Photons, was dazu führt, dass während eines Übergangs mehrere Stöße nacheinander ausgeführt werden. Dadurch wird die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die in Gleichung 2.17 zur Bestimmung der Dopplerbreite eingegangen ist, überlagert von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle, die in einem makroskopisch

ruhenden Gas Null ist. Dies führt zur Verringerung der Dopplerbreite. Das Phänomen wird im Galatry-Profil [37] berücksichtigt, jedoch in der betrachteten Anwendung durch die hohe Eigenverbreiterung von Ammoniak maskiert, weshalb das Voigt-Profil ausreichend genau die erwarteten Linienformen abbilden kann.

Generell bleibt festzuhalten, dass die Modellierung von Absorptionslinien bis heute aktueller Gegenstand der Forschung ist, wie neuere Veröffentlichungen zeigen [74, 106]. Die Anzahl der eingehenden Parameter steigt dabei kontinuierlich an. Da mit dem entwickelten Spektrometer keine so hohen Auflösungen erzielt werden, dass die Effekte, die zu Abweichungen vom Voigt-Profil führen würden, beobachtet werden könnten, wird dieses für alle weiteren Ausführungen als Linienform für sowohl Simulationen als auch Messdatenauswertung angenommen.

2.2.4 Linienstärke

Bei der Betrachtung der resonanten Absorption von Licht in Materie gilt wie bei der klassischen Absorption das Lambert-Beer-Gesetz. Die Abschwächung der Lichtintensität ist abhängig von der Anzahl der vorhandenen Absorber im durchstrahlten Volumen. Der Absorptionskoeffizient α kann hierbei aufgeteilt werden in die Teilchenzahldichte $n = \frac{N}{V}$ und einen Wirkungsquerschnitt ς , der anschaulich als die von einem Molekül der absorbierenden Spezies abgeschattete Fläche gesehen werden kann:

$$\alpha = \varsigma n \quad (2.22)$$

Es wurde in Unterabschnitt 2.2.3 gezeigt, dass Absorptionslinien nicht unendlich schmal sind. Entsprechend ist der Wirkungsquerschnitt einer resonanten Absorption abhängig von der Wellenzahl des betrachteten Photons. Um ein spektral unabhängiges Maß für die Stärke eines Absorptionsübergangs zu bekommen, wird die Linienstärke pro Molekül S eingeführt, die integriert über die gesamte Absorptionslinie definiert ist als:

$$\begin{aligned} S &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varsigma(\tilde{\nu}) \cdot \Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) d\tilde{\nu} \\ S &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varsigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) d\tilde{\nu}}_{=1} \\ S &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varsigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die bisherige Betrachtung bezieht in den Absorptionsquerschnitt ς alle Moleküle N der absorbierenden Spezies mit ein, weshalb die Linienstärke S auch allgemein für alle Moleküle gilt. Tatsächlich sind jedoch nur diejenigen Moleküle für die Absorption relevant, die sich in genau dem Energiezustand E'' befinden, der als Ausgangszustand für die Energieübertragung gilt. Die Linienstärke ist also von der Besetzungszahl des Ausgangszustandes

abhängig. Im ungestörten Zustand – d. h. im thermischen Gleichgewicht – gilt für die Besetzungsanzahl N_i eines Energieniveaus E_i nach der Boltzmann-Verteilung

$$N_i = \frac{g_i e^{-(E_i/k_B T)}}{Q(T)} N, \quad (2.24)$$

in der g_i das statistische Gewicht des Zustands E_i , N die Anzahl aller Moleküle im betrachteten Volumen und Q die Zustandssumme ist. Dabei ist die temperaturabhängige Zustandssumme $Q(T)$ definiert als die Summe aller möglichen Zustände:

$$Q(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2.25)$$

Der Verlauf der Zustandssumme über der Temperatur kann durch Rechnung gewonnen werden, für den Bereich zwischen 70 K bis 3000 K wurden die Ergebnisse nach [35] für alle gelisteten Isotope in HITRAN2012 [89] tabellarisch hinterlegt. Andere Ansätze approximieren den errechneten Verlauf mit Polynom- oder Exponentialfunktionen. So ist beispielsweise für Ammoniak die Zustandssumme mit einem Polynom achter Ordnung bis 5000 K gut approximierbar [102]. Das statistische Gewicht g_i der Zustände ist ebenso für jeden Zustand in HITRAN2012 [89] hinterlegt. Die exakte Herleitung der Formulierung der Linienstärke aus diesen Größen führt an dieser Stelle zu weit, wird jedoch in [29] ausführlich beschrieben. Die Abhängigkeit der Linienstärke von den Besetzungsverhältnissen hat zur Folge, dass die Linienstärke eines Übergangs selbst temperaturabhängig wird. Werte für die Linienstärke $S(T_{\text{ref}})$ finden sich wiederum für Referenztemperaturen in HITRAN2012. Wichtig wird daher die Frage, wie von der gegebenen Linienstärke auf die Linienstärke bei einer beliebigen Temperatur geschlossen werden kann. Dafür gilt die Formel

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) \cdot \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \cdot \frac{e^{-\left(\frac{E''}{k_B T}\right)}}{e^{-\left(\frac{E''}{k_B T_{\text{ref}}}\right)}} \cdot \frac{1 - e^{-\left(\frac{hc\nu_c}{k_B T}\right)}}{1 - e^{-\left(\frac{hc\nu_c}{k_B T_{\text{ref}}}\right)}} \quad (2.26)$$

Zur Berechnung von $S(T)$ sind daher neben den Naturkonstanten h , c und k_B die Grundzustandsenergie E'' , die Zustandssumme $Q(T)$ und die Linienposition ν_c relevant, weshalb diese Größen der HITRAN2012-Datenbank entnommen werden können.

2.3 Diodenlaser

Im folgenden Abschnitt werden die grundsätzlichen physikalischen Prinzipien von Lasern kurz auf Basis von [21] zusammengefasst und anschließend die in dieser Arbeit verwendete spezielle Bauform des Halbleiterlasers vorgestellt. Sofern die Informationen nicht aus [31, 36, 75] stammen, sind die Quellen gesondert aufgeführt.

Der Begriff Laser ist ein Akronym für *light amplification by stimulated emission of radiation*, was wörtlich „Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung“ bedeutet. Ein Laser besteht grundsätzlich aus drei Komponenten:

1. ein Lasermedium, in dem durch spontane und induzierte Emission Strahlung erzeugt wird und in dem die Lichtverstärkung stattfindet,

2. eine Energiepumpe, die im Lasermedium kontinuierlich den angeregten Zustand des strahlenden Übergangs bevölkert und
3. ein Resonator, in dem bestimmte Moden der emittierten Strahlung gespeichert werden.

Wird im Lasermedium durch die Energiepumpe der angeregte Zustand E' so stark bevölkert, dass die Besetzungszahl N' größer wird als die Besetzungszahl N'' im energetisch niedrigeren Zustand, spricht man von einer Besetzungsinversion. Diese ist Voraussetzung für den Betrieb eines Lasers. Nur in diesem Fall ist für aus dem Resonator stammenden eingestrahlte Photonen des Energiebetrags $E' - E''$ die Rate der induzierten Emission größer als die Rate der Absorption und es kommt zur genannten Lichtverstärkung. Da sich auf diese Weise ein selbstschwingender Oszillator ausbildet, wird die Strahlungsdichte in diesen Resonatormoden so hoch, dass die induzierte Emission auch die spontane Emission überwiegt. Aus diesem Prinzip resultieren die gewünschten Eigenschaften von Laserlicht: hohe Kohärenz, Schmalbandigkeit und große Lichtintensität.

In der Spektroskopie sind Laser von großer Wichtigkeit, welche die Wellenlänge ihrer emittierten Strahlung verändern können. Auf diese Weise können Absorptionslinien sozusagen *abgetastet* werden, indem über den Wellenlängenbereich hinweg die Wellenlänge geändert wird. Verschiedene Lasertypen sind durchstimmbare, wobei unterschiedliche Prinzipien zum Einsatz kommen. Bei Verwendung breitbandig emittierender Lasermedien, wie in Farbstofflasern, kann durch einen veränderlichen Resonator die Laserwellenlänge verändert werden. Alternativ dazu kann in schmalbandigen Lasermedien eine Verschiebung der Energieniveaus des strahlenden Übergangs vorgenommen werden, die direkt die emittierte Wellenlänge beeinflusst. Dieses Verfahren kann in Halbleiterlasern angewendet werden.

Kenntnis über die allgemeinen Eigenschaften von Halbleitern, die Beschreibung der Energiezustände im Bändermodell und die Möglichkeit der Dotierung von Halbleitermaterial mit Fremdatomen wird im Folgenden vorausgesetzt. Die Grundlage für Diodenlaser bildet die pn-Diode. Ein p-dotierter und ein n-dotierter Halbleiterkristall werden dabei in Kontakt gebracht, so dass ein pn-Übergang entsteht. Die Energieniveaus und Besetzungen in diesem pn-Übergang sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Ohne äußeren Einfluss diffundieren Leitungsband-Elektronen aufgrund des Konzentrationsgefälles aus der n-Zone in die p-Zone und Löcher aus dem Valenzband in die entgegengesetzte Richtung. Dies hat zur Folge, dass ein relativer Elektronenmangel in der n-Zone herrscht und ein Elektronenüberschuss in der p-Zone. Durch das so entstehende elektrische Feld werden die Elektronen und Löcher an der weiteren Diffusion gehindert. Die Rekombination von Elektronen und Löchern lässt im Gleichgewicht in beiden Zonen die Besetzung bis zum Fermi-Niveau zu.

Das Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung in Durchlassrichtung der Diode verringert die Potentialdifferenz der aufgebauten Diffusionsspannung und lässt kontinuierlich Elektronen aus der n-Zone in die Grenzschicht des pn-Übergangs nachfließen. Damit die Elektronen mit den Löchern im Valenzband der p-Zone rekombinieren können, müssen sie die Bandlücke überwinden und in einen niedrigeren energetischen Zustand wechseln. Je nach Material der Halbleiter geschieht die Energieabgabe strahlend durch spontane Emission und man erhält so eine Leuchtdiode.

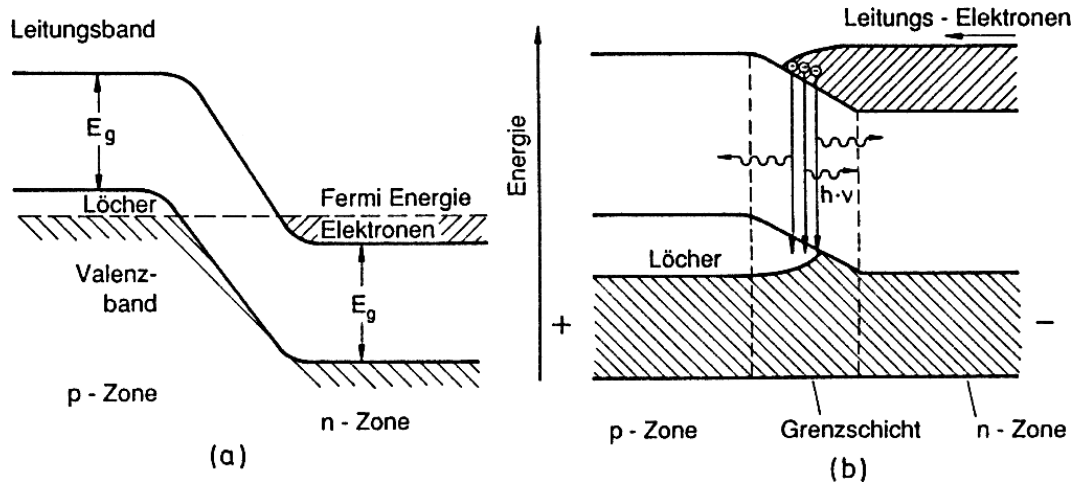


Abbildung 2.4: Das Schema der Energieniveaus in einer pn-Diode a) im Gleichgewicht und b) bei Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung. [21]

In einer Leuchtdiode sind bereits zwei Komponenten vorhanden, die zum Betrieb eines Lasers notwendig sind. Durch Anlegen der äußeren Spannung am pn-Übergang hat sich eine lokale Besetzungsinversion ausgebildet, da mehr Elektronen im Leitungsband sind, als durch das Fermi-niveau an dieser Stelle vorgegeben wäre. Das Pumpen geschieht demnach mit elektrischer Energie und der pn-Übergang ist das lichtemittierende Lasermedium. Als Resonatorspiegel dient im einfachsten Fall der Halbleiterkristall selbst, was in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Der Kristall wird entlang seiner Gitterstruktur gebrochen, was zu einer sehr glatten, teilreflektierenden Bruchkante führt. Da in dieser Anordnung zwei planparallele Spiegel den Resonator bilden, spricht man auch von einer Fabry-Perot-Laserdiode. Der Laserstrahl tritt an beiden Enden des Kristalls aus der aktiven Schicht des pn-Übergangs aus und ist durch Beugungseffekte sehr divergent.

Die Wellenlänge des von Diodenlasern emittierten Lichts ist dabei wie bei allen Lasern von der Energielücke des strahlenden Übergangs abhängig. Durch die Kombination verschiedener Dotierungsmaterialien wie Indium, Gallium, Phosphor, Antimon, Arsen oder Aluminium kann die Energielücke so eingestellt werden, dass sich Diodenlaser für einen weiten Spektralbereich fertigen lassen. Die Emissionswellenlänge kann jedoch durch den Herstellungsprozess limitiert nur auf einige wenige Nanometer genau vorhergesagt werden. Im Betrieb kann die emittierte Wellenlänge prinzipiell durch Temperaturänderung, Variation des Diodenstroms, Anlegen eines Magnetfeldes oder auch mechanische Verformung des Kristalls geringfügig geändert werden. Die Temperaturänderung des Lasermediums durch Heizung oder Kühlung hat eine Verschiebung der Fermi-Niveaus zur Folge und damit einen Einfluss auf den Bandabstand. Zusätzlich führt eine Temperaturänderung zu thermischer Ausdehnung und Änderung des Brechungsindex des Resonators. Die Variation des Diodenstroms stellt eine sehr viel dynamischere Möglichkeit dar, den Laser spektral durchzustimmen. Einerseits ruft die Variation der Ladungsträgerdichte im Lasermedium eine Veränderung des Brechungsindex hervor. Außerdem führen bei periodischer Änderung des Stroms die Ohm'schen Verluste im pn-Übergang sehr lokal zu einer Temperaturänderung und damit einer Niveaushift, während sich die Temperatur des Substrats global nicht ändert. Modulationsfrequenzen bis in den MHz-Bereich

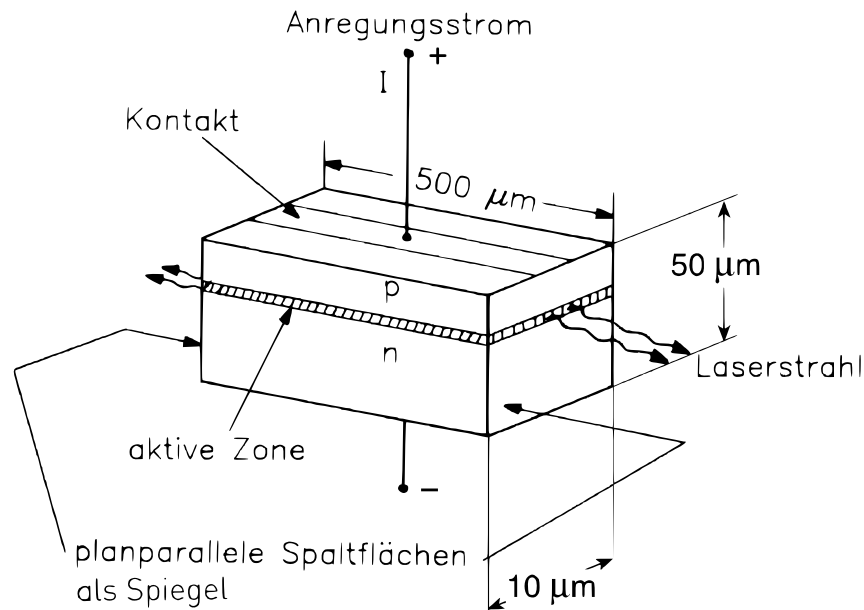


Abbildung 2.5: In einer einfachen Laserdiode oszilliert das im pn-Übergang emittierte Licht innerhalb der teilreflektierenden Bruchkanten des Halbleiterkristalls. Man nennt solche Laser daher auch Kantenemitter. [31]

sind damit möglich, der Abstimmbereich liegt bei wenigen Wellenzahlen. Zusätzlich wird dadurch jedoch auch die Ausgangsleistung des Lasers beeinflusst. Ein typischer Verlauf ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

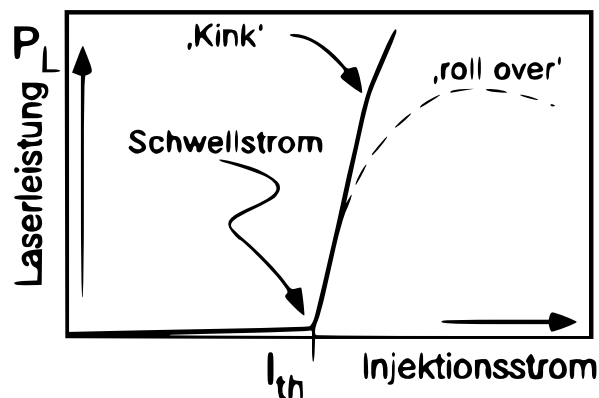


Abbildung 2.6: Der typische Verlauf der Laserausgangsleistung über dem Diodenstrom zeigt zunächst einen sehr flachen Verlauf und nach Überschreiten des Schwellstroms I_{th} einen steilen Anstieg. Erst ab diesem Injektionsstrom kommt es zur Lasertätigkeit. Ein „roll over“ wird durch eine zu hohe Leistungsdichte im Laser verursacht, wodurch die Temperatur lokal so stark steigt, dass die Ausgangsleistung trotz Stromerhöhung sinkt. Ein Knick im Verlauf lässt häufig auf einen Modensprung schließen. [67]

Beim Fabry-Perot-Laser ist mit der Änderung des Betriebszustandes jedoch auch ein diskontinuierliches Durchstimmverhalten verbunden, indem es zu ungewollten Modensprüngen kommt. Eine Weiterentwicklung der Fabry-Perot-Laserdiode stellt der DFB-Laser – *distributed feedback laser* – dar. Da die optische Verstärkung in der aktiven Zone prinzi-

piell in einem Bereich einiger 10 nm stattfinden kann, muss mit zusätzlichen Maßnahmen die Verstärkung von Seitenmoden unterdrückt werden. Aus diesem Grund wird den Laserdioden in der lichtleitenden Schicht des pn-Übergangs ein Beugungsgitter aufgeprägt. Dieses Beugungsgitter wirkt wie ein Monochromator und reflektiert nur eine Mode effizient. Seitenmoden werden damit wirkungsvoll um mehrere Größenordnungen unterdrückt, wie in Abbildung 2.7 für die in dieser Arbeit verwendete Laserdiode gezeigt wird.

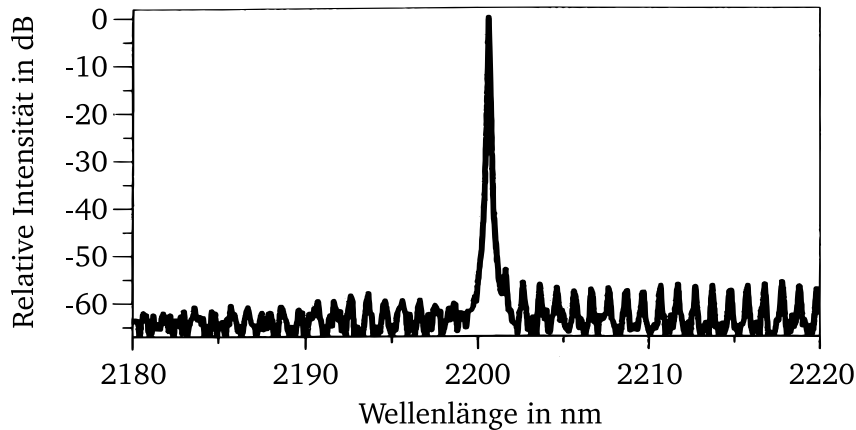


Abbildung 2.7: Die Nebenmodenunterdrückung durch das integrierte Beugungsgitter des verwendeten DFB-Diodenlasers verringert die Intensität benachbarter Moden wirkungsvoll um mindestens -55 dB. [72]

2.4 Photodiode

Die zentrale Größe der Absorptionsspektroskopie ist die Lichtintensität. Um Absorptionsspektroskopie zu betreiben ist daher ein Detektor nötig, der Lichtintensität messen kann. Im Kontext dieser Arbeit werden als Lichtdetektoren ausschließlich Photodioden genutzt, die nahinfrarotes Licht in ein elektrisches und damit informationstechnologisch verwertbares Signal umwandeln. Im Folgenden sollen daher kurz das Prinzip und wichtige Charakteristika von Photodioden genannt, sowie die elektrische Schaltung, die zum Betrieb nötig ist, erläutert werden.

Photodioden sind Halbleiterbauelemente, die bei Einfall von Strahlung einen Strom erzeugen. Der Aufbau ist der Laserdiode nicht unähnlich, weshalb auf die schematische Darstellung des pn-Übergangs aus Abbildung 2.4 a) verwiesen werden kann. Zunächst befindet sich der Halbleiter im Gleichgewicht, indem Elektronen- und Lochdiffusion die Diffusionsspannung hervorgerufen haben, die eine weitere Diffusion unterbindet. Durch Absorption von Photonen können nun zusätzliche Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, wenn die Photonenenergie mindestens so groß ist wie der Bandabstand. Die vorhandene Diffusionsspannung im pn-Übergang lässt Elektron und Loch in entgegengesetzte Richtungen driften, bevor sie wieder rekombinieren können. Dadurch entsteht eine die Diffusionsspannung überlagernde Photospannung, die aber im Gegensatz zu ihr an den Halbleiterelektroden gemessen werden kann. Dieser Effekt heißt photovoltaischer Effekt. Schließt man den p-dotierten und den n-dotierten Teil des Halbleiters kurz, fließt bei andauernder

Bestrahlung ein Photostrom, der proportional zur einfallenden Lichtintensität ist. Auf diese Weise kann die Lichtintensität gemessen werden.

Da die Photonen mindestens die Energie des Bandabstandes haben müssen, ist die detektierbare Wellenlänge durch das Material der Photodiode begrenzt. Einfache Silizium-Photodioden besitzen einen relativ großen Bandabstand und sind daher bis etwa 1100 nm verwendbar. Längerwelliges Licht – d.h. Photonen geringerer Energie – kann mit Germanium (bis 1700 nm), Indiumgalliumarsenid (bis 2600 nm) oder Cadmiumtellurid (bis 20 000 nm) detektiert werden [44]. Ein geringerer Bandabstand führt jedoch auch dazu, dass bei Raumtemperatur auch ohne Lichteinfall immer mehr Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, was das thermische Rauschen der Photodioden anwachsen lässt. Detektoren für den mittleren und fernen Infrarotbereich müssen daher meist auf 70 K oder sogar 4 K gekühlt werden.

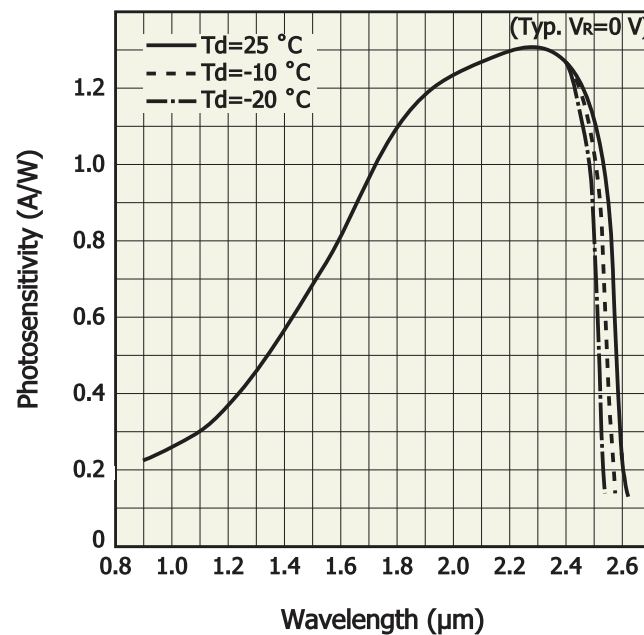


Abbildung 2.8: Die Photosensitivität der InGaAs-Photodiode zeigt, dass hauptsächlich langwelliges Licht über 1000 nm zum photovoltaischen Effekt beiträgt. Die maximal detektierbare Wellenlänge ist dabei von der Temperatur abhängig. [42]

Ein typischer Verlauf der Photosensitivität von InGaAs-Photodioden ist am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Detektors in Abbildung 2.8 dargestellt. Die maximale Sensitivität liegt zwischen 2200 nm und 2300 nm und beträgt etwa 1,3 A/W. Da die Anzahl an Photonen pro Watt Lichtintensität über $\frac{\lambda}{hc}$ errechnet werden kann, so wie auch die Anzahl an Elektronen pro Ampere über ihre Elementarladung bestimmt ist, kann eine Quanteneffizienz berechnet werden. Diese gibt an, wie das Verhältnis aus eingestrahlt Photonen zu detektierbaren Elektronen ist und liegt für das Sensitivitätsmaximum in Abbildung 2.8 bei etwa 0,7. Bei Verwendung von DFB-Laserdioden im NIR-Bereich liegen die Lichtleistungen typischerweise im niedrigen zweistelligen Milliwattbereich. Die eingestrahlte Lichtleistung auf dem Detektor liegt jedoch je nach Verlusten noch einmal weit darunter, weshalb trotz dieser guten Quanteneffizienz nur einige wenige Mikroampere bis Milliampere Photostrom fließen. Es ist daher nötig, diesen Strom zu verstärken. Ein Stan-

Standardverfahren ist die Nutzung von Transimpedanzverstärkern. Mit diesen lassen sich solche kleine Ströme sehr linear in Spannungen umwandeln, die zudem leichter messtechnisch zu erfassen sind als Ströme.

2.5 Lichtwellenleiter

Ein Transport von Lichtwellen in Glasfasern hat entscheidende Vorteile gegenüber der Freistrahübertragung. Hinsichtlich einer Anwendung in einem Spektrometer sind dies vor allem die einfache Handhabung und die Robustheit. Lichtwellenleiter – LWL – können wie elektrische Kabel verlegt und das Licht so über hunderte Meter übertragen werden. Die grundlegende Funktionsweise kann durch den einfachen strahlenoptischen Mechanismus der Totalreflexion erklärt werden. Dadurch werden innerhalb eines Glaszylinders alle Strahlen am Zylindermantel reflektiert, die den kritischen Winkel der Totalreflexion Θ_k mit der Zylinderachse unterschreiten [67]. Lichtleitung findet bereits in homogenen Glaszylindern statt, bei denen die reflektierende Oberfläche jedoch in direktem Kontakt zur Umgebung steht und somit leicht beschädigt werden kann. Schützende Hüllen würden die Reflexionseigenschaften der Grenzschicht ändern. Üblich sind deshalb Lichtwellenleiter wie in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine solche Glasfaser kann in die funktionellen Gruppen Kern mit dem Brechungsindex n_1 und Mantel mit dem Brechungsindex n_2 aufgeteilt werden. Die Lichtleitung findet (hauptsächlich, vgl. Abbildung 2.10) im Kern statt und es gilt:

$$\Theta_k = \arccos \frac{n_2}{n_1} \quad (2.27)$$

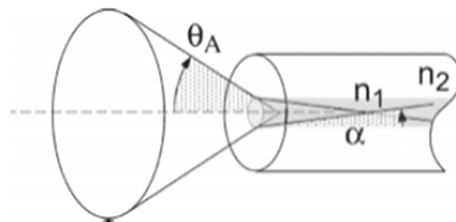


Abbildung 2.9: Ein Lichtwellenleiter besteht aus einem Faserkern mit dem Brechungsindex n_1 und einem Mantel mit dem Brechungsindex n_2 . Innerhalb des Kerns erfahren Lichtstrahlen Totalreflexion, die unter einem Winkel $\alpha \leq \Theta_k$ auf die Grenzfläche auftreffen. Daraus ergibt sich ein Akzeptanzwinkel Θ_A , für den ein einfallender Strahl gerade noch in die Faser eingekoppelt werden kann. [67]

Eine wichtige Eigenschaft von Glasfasern ist daher der Akzeptanzwinkel Θ_A , unter dem ein einfallender Lichtstrahl gerade noch eingekoppelt werden kann. Gleichzeitig ist dies auch der Winkel der Aufweitung, den das Licht bei einem ungehinderten Austritt aus der Stirnfläche einer Glasfaser annimmt. Analog zur Definition bei Linsen wird auch für Lichtwellenleiter eine Numerische Apertur NA definiert [67]:

$$NA = \sin \Theta_A = n_1 \sin \Theta_k = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}, \quad (2.28)$$

wobei der Brechungsindex des die Faser umgebenden Mediums als $n = 1$ gesetzt wurde.

Bei dem Transport von Licht in einem Lichtwellenleiter können sich je nach Kerndurchmesser verschiedene Moden der elektromagnetischen Welle ausbilden. Daher unterscheidet man Lichtwellenleiter in Singlemode-Fasern (SMF) und Multimode-Fasern (MMF). In Multimode-Fasern wird im Allgemeinen eine Überlagerung mehrerer möglicher Moden angeregt. Diese breiten sich mitunter mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der Glasfaser aus, man spricht dann von Modendispersion. Im Gegensatz dazu kann sich in Singlemode-Fasern nur die niedrigste Mode ausbilden. Diese LP_{01} -Mode ähnelt sehr der Mode eines freien Gauß-Strahls mit TEM_{00} -Mode, wie in Abbildung 2.10 gezeigt. Damit sich in einer Stufenfaser mit dem Kerndurchmesser D nur diese Mode ausbilden kann, muss folgende Bedingung erfüllt sein [67]:

$$\Psi = \frac{\pi D}{\lambda} NA < 2,405 \quad (2.29)$$

Aus dieser Gleichung folgt umgekehrt auch, dass es eine untere Grenze für die Wellenlänge des transportierten Lichts gibt, unterhalb welcher auch in Singlemode-Fasern höhere Moden ausgebildet werden. Diese Wellenlänge wird Cutoff-Wellenlänge genannt und ist faserspezifisch.

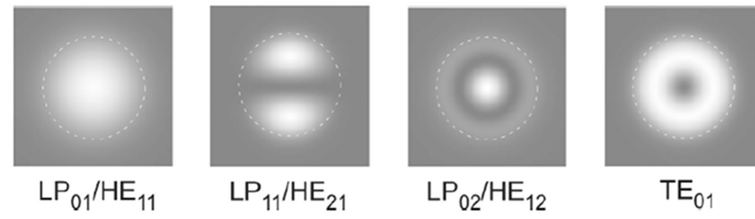


Abbildung 2.10: Die Intensitätsverteilung innerhalb von Stufenfasern zeigt, dass verschiedene Moden angeregt werden können. Der Faserkern ist hier gestrichelt dargestellt. [67]

Wie aus Abbildung 2.10 ersichtlich wird, ist die Intensität der Moden nicht scharf an der Grenzschicht zwischen Kern und Mantel begrenzt und ein Teil des Lichts wird immer auch im Mantel des Lichtwellenleiters übertragen, wo er sich weitgehend ungehindert ausbreiten kann. Die Ausbreitung von Lichtwellen innerhalb von Glasfasern, deren Kerndurchmesser $D \leq 10\lambda$ ist, muss daher durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben werden [66]. Abhängig von Kerndurchmesser und Numerischer Apertur sowie von der verwendeten Wellenlänge hat die in einer Singlemode-Faser übertragene LP_{01} -Mode unterschiedliche Profile, wie in Abbildung 2.11 ersichtlich wird. Aus der theoretischen Betrachtung folgt eine charakteristische Größe für Singlemode-Fasern: der Modenfelddurchmesser MFD . Dies ist der Durchmesser, bei dem die Intensität der Strahlung auf das $\frac{1}{e^2}$ -fache des Maximalwerts abfällt. Mit der normalisierten Frequenz Ψ aus Gleichung 2.29 kann er mit Hilfe der folgenden Näherungslösung abgeschätzt werden [19]:

$$MFD = D(0,65 + 1,62 \Psi^{-1,5} + 2,88 \Psi^{-6}) \quad (2.30)$$

Hieraus folgt, dass die normalisierte Frequenz Ψ möglichst groß sein sollte, um den Modenfelddurchmesser und damit auch die Verluste durch Mantelleitung zu minimieren. Der Grenzfall folgt aus Gleichung 2.29 mit $\Psi = 2,405$. Dies bedeutet, dass ein Lichtwellenleiter effizienter ist, je näher die genutzte Wellenlänge an der Cutoff-Wellenlänge liegt.

Im Kern des Lichtwellenleiters findet sich üblicherweise Quarzglas. Der Mantel kann aus Quarzglas oder bei Multimodefasern mit großer Numerischen Apertur oft auch aus einem Kunststoffpolymer bestehen. Unterschiedliche Brechungsindizes werden durch Dotierung des Quarzglases erreicht. Eine Dotierung mit Germanium im Kern führt beispielsweise zu einem höheren Brechungsindex, während eine Dotierung mit Fluor den Brechungsindex gegenüber reinem Quarzglas verringert und daher im Mantel eingesetzt werden kann. Zusätzlich zu Kern und Mantel einer Faser werden eine oder mehrere weitere Schichten aufgebracht. Solche Schichten bestehen aus Kunststoffen wie Poly-Ethylen-Tetrafluorethylen, Polyimiden oder Polyacrylaten und dienen dazu, die mechanischen Eigenschaften des Lichtwellenleiters zu verbessern und ihn vor Umwelteinflüssen wie UV-Strahlung zu schützen. In LWL-Kabeln werden eine oder mehrere solcher Glasfasern oft zusammen mit Kevlarfasern zur Zugentlastung innerhalb von schützenden Kunststoffummantelungen geführt.

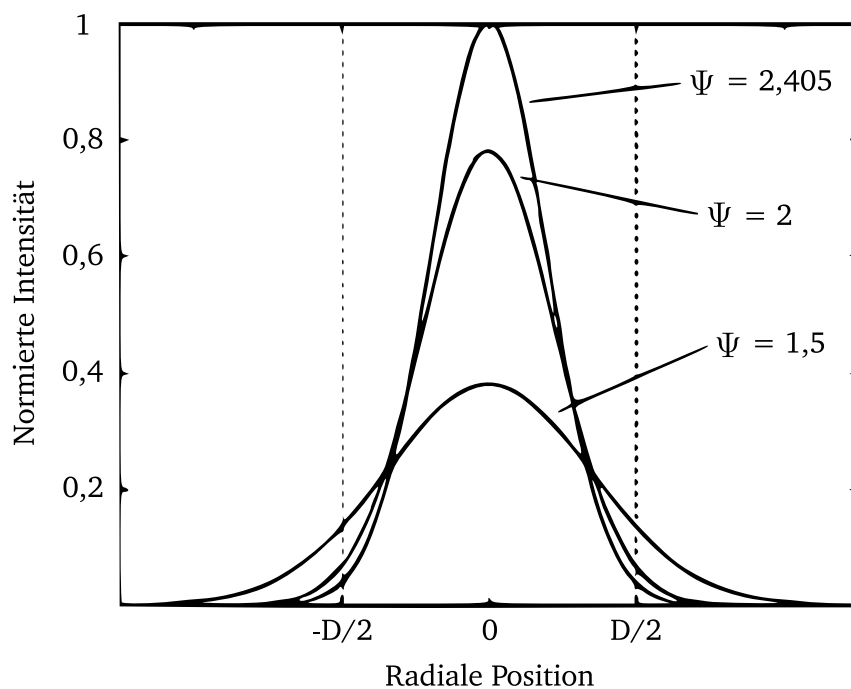


Abbildung 2.11: Die Intensitätsverteilung der Grundmode innerhalb von Singlemodefasern mit dem Kerndurchmesser D ist abhängig von der normalisierten Frequenz Ψ . Je größer der Anteil des Lichts, das im Mantel geführt wird, desto größer sind die Verluste [19]

Bei der Lichtübertragung mittels LWL gibt es häufig die Notwendigkeit, zwei Lichtwellenleiter miteinander zu verbinden. Qualitativ hochwertige Steckverbindungen basieren darauf, dass die Glasfaserkerne sich berühren. Dazu gibt es verschiedene Steckertypen, von denen nur der in dieser Arbeit zur Anwendung gekommene vorgestellt wird. Mit dem genutzten FC/APC-Steckertyp sind geringe Signaldämpfungen um $-0,2$ dB möglich [98]. Die Faserenden werden mit Epoxidharz in jeweils einen Keramikzylinder eingeklebt, die wiederum in einer Keramikhülse geführt werden. Auf diese Weise wird die genaue Ausrichtung der Faserkerne zueinander sichergestellt. Um Rückreflexionen zu minimieren, die zu

Interferenzeffekten führen könnten, werden die Faserenden mit den Keramikzylindern bei diesem Steckertyp schräg angeschliffen. Reflektiertes Licht wird so in den Mantel und letztlich aus der Glasfaser heraus gebrochen, sodass Rückflusdämpfungen bis -60 dB erreicht werden können [98]. Außerdem zeichnet sich dieser Steckertyp durch hohe mechanische Robustheit aus.

2.6 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Die Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) – also die Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern – ist eine Lasermesstechnik, mit der berührungslos Informationen über den Zustand in Fluiden gesammelt werden kann. Die Messtechnik basiert dabei, wie der Name verrät, auf der Absorption von Licht durch Materie und nutzt die spektrale Durchstimbarkeit von Diodenlasern. In diesem Abschnitt wird die TDLAS in der Variante, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich benutzt wurde, beschrieben. Dabei wird auf dem Wissen aus den vorangegangenen Kapiteln aufgebaut.

Die Absorption von Licht beim Durchgang durch Materie wird phänomenologisch durch das Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 2.6) beschrieben. Bei spektroskopischer Absorption kann der Absorptionskoeffizient α wie in Gleichung 2.23 wellenlängenabhängig in die Linienstärke S , die Formfunktion Φ und die Anzahldichte n der absorbierenden Moleküle aufgeteilt werden:

$$\alpha(\tilde{\nu}) = S(T) \cdot \Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) \cdot n \quad (2.31)$$

Die eingehende Intensität I_0 wird also durch resonante Absorption wellenlängenabhängig abgeschwächt:

$$I(n, \nu) = I_0 \cdot e^{-S(T)\Phi(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c)nL} \quad (2.32)$$

In einer realen Anwendung treten allerdings weitere Effekte auf, die das detektierte Signal beeinflussen. Zum einen kann Absorption auch nichtresonant durch bereits angesprochene Streuprozesse an Partikeln stattfinden. Das Licht wird dann breitbandig um den Transmissionsgrad $Tr(\tilde{\nu})$ abgeschwächt. Des Weiteren ist es möglich, dass die Photodiode, insbesondere bei einer Sensitivität im nahen Infrarotbereich, die Wärmestrahlung von Oberflächen im Messvolumen ebenfalls detektiert. Die spektrale Verteilung der Wärmestrahlung ist dabei abhängig von der Temperatur des Strahlers und gemäß dem Wien'schen Verschiebungsgesetz wird mit steigender Temperatur das Maximum der Strahlungsintensität immer kurzwelliger. Da Photodioden sehr sensitive Detektoren sind, reicht die geringe Strahlungsintensität eines thermischen Strahlers bei wenigen hundert Kelvin auch im Bereich unter 2600 nm bereits aus, um als Signal wahrgenommen werden zu können. Die Emission des Hintergrunds wird daher in einem additiven Term $I_E(\tilde{\nu})$ ausgedrückt und damit ergibt sich das erweiterte Lambert-Beer-Gesetz [95]:

$$I(n, \tilde{\nu}) = Tr(\tilde{\nu}) \cdot I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-S(T)\Phi(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c)nL} + I_E(\tilde{\nu}) \quad (2.33)$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine Messung an bloß einer Stelle im Spektrum keine direkten Rückschlüsse auf die Zustände im Messvolumen zulässt, da die Intensitätsabschwächung mehrere Ursachen haben kann [104]. Um diese Einflüsse voneinander unterscheiden zu

können, wird nun ein Diodenlaser spektral so weit durchgestimmt, dass mindestens die komplette Linienform überstrichen wird. Dazu wird der Diodenstrom periodisch moduliert, was die emittierte Wellenlänge $\tilde{\nu}$, aber auch die emittierte Intensität I_0 beeinflusst. Detektiert man nun die Intensität kontinuierlich während des Durchstimmens, erhält man den in Abbildung 2.12 dargestellten Verlauf für $I(n, \tilde{\nu})$.

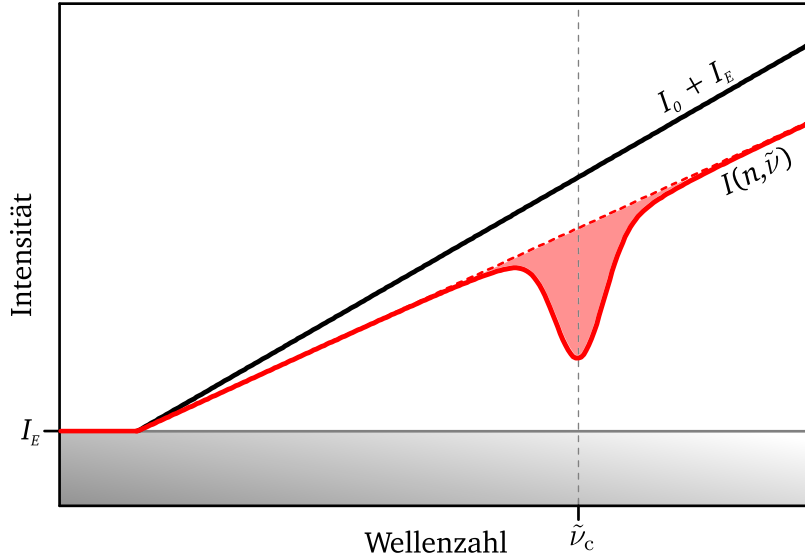


Abbildung 2.12: Durch die Modulation des Diodenstroms verändert sich die Intensität I_0 sowie die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des ausgestrahlten Lichts. In realen Anwendungen wird das Laserlicht von thermischer Strahlung der Intensität I_E überlagert und ein Detektor würde ohne Absorptionseinfluss das schwarz dargestellte Signal messen. Durch breitbandige Absorption wird das Rohsignal um den Faktor Tr abgeschwächt. Spektroskopische Absorption findet um die zentrale Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$ statt, was hier durch ein Voigt-Profil deutlich gemacht wird.

Die Auswertung des gesamten Signalverlaufs lässt nun Rückschlüsse auf den Anteil der resonanten Absorption am Signal zu. Dazu wird Gleichung 2.33 umgestellt und integriert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (-S(T) \Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) n L) d\tilde{\nu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\ln \left(\frac{I(n, \tilde{\nu}) - I_E(\tilde{\nu})}{Tr(\tilde{\nu}) \cdot I_0(\tilde{\nu})} \right) \right) d\tilde{\nu} \quad (2.34)$$

und da für die Linienformfunktion $\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi d\tilde{\nu} = 1$ gilt, kann man vereinfachend schreiben:

$$n = \frac{1}{L S(T)} \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln \left(\frac{I(\tilde{\nu}) - E(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu}) Tr(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} \quad (2.35)$$

Das Integral beschreibt dabei die gefärbte Fläche innerhalb der Absorptionslinie in Abbildung 2.12. Durch Anwendung der Allgemeinen Gasgleichung (Gleichung 2.3) wird die Konzentration mit der Teilchenzahldichte verknüpft:

$$\chi_i = \frac{N_i}{N_{\text{gesamt}}} = \frac{N_i k_B T}{pV} = n_i \frac{k_B T}{p} \quad (2.36)$$

Daraus folgt letztlich für die Konzentrationsbestimmung mit der TDLAS:

$$\chi_i = \frac{k_B T}{p L S(T)} \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln \left(\frac{I(\tilde{\nu}) - I_E(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu}) Tr(\tilde{\nu})} \right) d\tilde{\nu} \quad (2.37)$$

In dieser Form ist die Konzentrationsmessung noch abhängig von Transmissionsgrad Tr und Hintergrundemission I_E , die beide jedoch nicht bekannt und schwer simultan zu messen sind. Um die Auswertung unabhängig von diesen Störgrößen zu machen, macht man sich folgenden Sachverhalt zu Nutze [104]: Das Durchstimmen des Lasers erfolgt üblicherweise im Kilohertzbereich, sodass zeitliche Änderungen der Temperatur der thermischen Strahler oder des Transmissionsgrades des Mediums innerhalb eines Durchgangs vernachlässigt werden können. Die spektrale Abhängigkeit bleibt gegeben, jedoch ist die Abstimmungsbreite nur wenige Wellenzahlen groß und der Transmissionsgrad und die Hintergrundemission können in einem so schmalbandigen Bereich als konstant angesehen werden. Die sehr schnelle Ansprechzeit von Laserdioden kann nun als Vorteil genutzt werden, indem zu Beginn der Rampe eine Zeit lang der Laser ausgeschaltet bleibt, wie auch in Abbildung 2.12 dargestellt. In diesem Bereich entspricht das detektierte Signal genau dem Anteil I_E . In der Auswertung kann dieser Betrag nun vom restlichen Signal subtrahiert werden. Um die Konzentrationsbestimmung nun unabhängig vom breitbandigen Transmissionsgrad Tr des Mediums zu machen, dividiert man die Basislinie der Intensitätskurve ohne molekulare Absorber durch das um die Hintergrundemission bereinigte Rohsignal. Diese durch $Tr \cdot I_0(\tilde{\nu})$ gegebene Basislinie ist in Abbildung 2.12 als Strichlinie gekennzeichnet. Mit der mathematischen Beschreibung des tatsächlich detektierten Signals durch Gleichung 2.33 ohne den Anteil der Hintergrundemission I_E erhält man

$$\frac{Tr \cdot I_0(\tilde{\nu})}{Tr \cdot I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-S(T)\Phi(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c)nL}} \quad (2.38)$$

Nach Kürzen von Tr ist der Nenner genau der Intensitätsverlauf $I(n, \tilde{\nu})$ aus Gleichung 2.32, den das Signal ohne breitbandige Transmissionseinbußen hätte. Anwenden des natürlichen Logarithmus führt auf die aus Gleichung 2.7 bekannte Optische Dichte:

$$OD_e(n, \tilde{\nu}) = \ln \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu}) \cdot e^{-S(T)\Phi(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_c)nL}} \right) = -\ln \left(\frac{I(n, \tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \right) \quad (2.39)$$

oder einfacher:

$$OD_e(n, \tilde{\nu}) = S(T)\Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c)nL \quad (2.40)$$

Trägt man die Optische Dichte über der Wellenzahl auf, so erhält man ein Absorbanzdiagramm wie in Abbildung 2.13. In diesem lässt sich die Fläche A_Φ unter der Kurve als

$$A_\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} S(T)\Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c)nL d\tilde{\nu} \quad (2.41)$$

schreiben und nach weiterer Vereinfachung folgen

$$n = \frac{A_\Phi}{S(T) L} \quad (2.42)$$

$$\text{und } \chi = \frac{k_B T A_\Phi}{p S(T) L} . \quad (2.43)$$

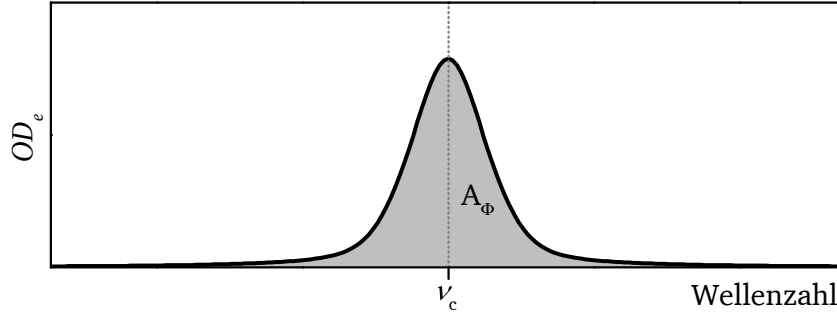


Abbildung 2.13: Im Absorbanzdiagramm wird die Optische Dichte ($OD_e = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$) über der Wellenzahl aufgetragen. Die Linienfläche A_Φ entspricht dabei dem Produkt aus der Linienstärke S des Absorptionsübergangs, der Absorptionslänge L und der Teilchendichte n .

Die Konzentrationsbestimmung mit TDLAS basiert also darauf, aus dem Intensitätsverlauf $I(n, \tilde{\nu})$ eine Basislinie zu approximieren und diese durch das Rohsignal zu dividieren. So kann das Messsignal im Absorbanzdiagramm dargestellt werden, in dem die von breitbandigen Störquellen unabhängige Linienfläche bestimmt wird. Hieraus wird letztlich die Konzentration nach Gleichung 2.43 berechnet. Diese Gleichung zeigt auch, dass die TDLAS zur Konzentrationsmessung zusätzlich zum Lasersignal noch den Druck und die Temperatur im Messmedium benötigt. Darüber hinaus muss die Absorptionslänge und die Linienstärke des absorbierenden Moleküls bei der gemessenen Temperatur bekannt sein. Unter diesen Voraussetzungen ist eine absolute Messung von Konzentrationen ohne die Notwendigkeit einer Kalibration auf das jeweilige Messvolumen möglich.

Kapitel 3

Aufnahme und Auswertung der Messsignale

Im diesem Kapitel wird darauf eingegangen, wie die Methode der TDLAS in dieser Arbeit umgesetzt wird und wie die Auswertung des Signalverlaufs geschieht. Insbesondere wird die Signalaufbereitung beschrieben, die im industriellen Umfeld auch aus stark gestörten Messdaten die spektrale Information extrahieren kann.

3.1 Allgemeiner Messaufbau

Der Aufbau eines TDLAS-Systems ist grundsätzlich immer ähnlich und wird daher hier allgemeingültig beschrieben. Gemäß dem allgemeinen Prinzip aus Abschnitt 2.6 benötigt man zunächst einen Diodenlaser. Der Betriebszustand einer spektral über den Diodenstrom abstimmenen Laserdiode ist gekennzeichnet vom Modulationsverlauf des Stroms und der Temperatur des Lasermediums. Üblicherweise sind Laserdioden mit einem Peltier-Element gekoppelt, sodass eine Temperaturregelung des Substrats direkt durch den Lasertreiber erfolgen kann. Das Modulationsschema des Betriebsstroms I wird durch einen Funktionsgenerator erzeugt und dem Stromausgang des Lasertreibers überlagert. In dieser Arbeit wird immer in Form einer asymmetrischen Dreiecksrampe mit einem Verhältnis von 90/10 moduliert. Wie in Abbildung 3.1 erkennbar, wird der Diodenstrom damit bis unterhalb des Schwellstroms I_{th} moduliert. Dadurch ergibt sich ein Zeitfenster, in dem keine Lasertätigkeit stattfindet. Dieser Bereich wird zur Erfassung der spektralen Hintergrundstrahlung genutzt (vgl. Abschnitt 2.6). Temperatur und Modulationsschema legen dabei den Betriebszustand der Laserdiode fest und die Parameter

- Halbleitertemperatur
- Mittlerer Injektionsstrom
- Modulationsamplitude
- Modulationsfrequenz

bestimmen das spektrale Durchstimmverhalten der Laserdiode.

In Abbildung 3.2 sind neben den Komponenten, die zum Betrieb des Lasers notwendig sind, weitere Bestandteile eines TDLAS-Spektrometers dargestellt, die der Detektion

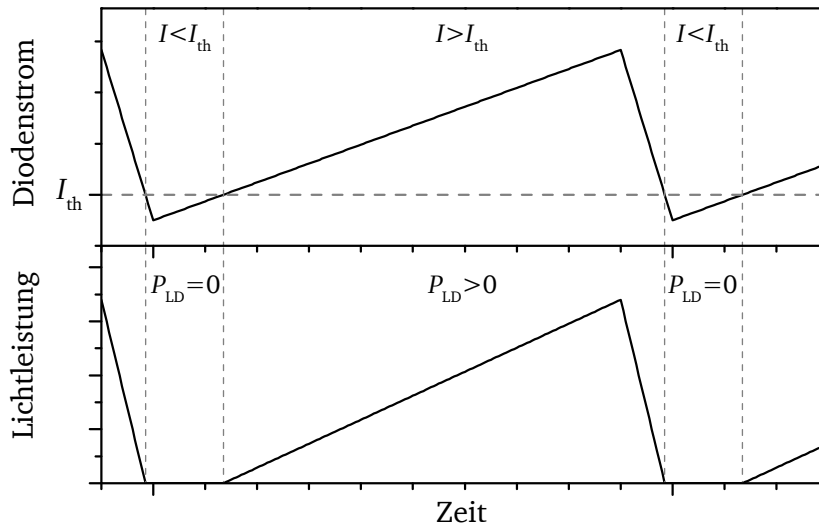


Abbildung 3.1: Der Diodenstrom I und die zugehörige Ausgangsleistung P der Laserdiode sind schematisch übereinander aufgetragen. Der Diodenstrom wird in Form einer asymmetrischen Dreiecksrampe bis unter den Schwellenstrom I_{th} moduliert. So steht ein kurzer Bereich zur Detektion der Hintergrundstrahlung zur Verfügung.

und Weiterverarbeitung des Signals dienen. Die Messkette wird dabei gebildet von der Photodiode, dem Transimpedanzverstärker sowie einem Datenerfassungsgerät mit A/D-Wandlung, dem sich ein Messrechner zur Datenspeicherung und -auswertung anschließt. Ein Triggersignal, ausgehend vom Funktionsgenerator, kennzeichnet Beginn und Ende einer Modulationsperiode und synchronisiert so die Datenerfassung mit der Signalerzeugung. Ein Datenerfassungszyklus beginnt und endet dabei innerhalb einer Modulationsperiode, sodass eine Rampe als abgeschlossenes Datenpaket vorliegt. Da während dieser Periode einmal über den gesamten möglichen Wellenzahlbereich abgetastet wird, nennt man ein solches Datenpaket auch *Scan*. Da die Modulationsfrequenz im Kilohertzbereich liegen kann, muss eine entsprechend schnelle Abtastrate des A/D-Wandlers gegeben sein. Für diese Arbeit stehen A/D-Wandler mit einer Abtastrate von maximal 4 MS/s zur Verfügung. Bei einer Modulationsfrequenz von 5 kHz kann somit pro Scan 800 mal die Ausgangsspannung des Verstärkers abgetastet werden. Die Cutoff-Frequenz der verwendeten Dioden liegt bei etwa 6 MHz, die des Transimpedanzverstärkers ist abhängig vom Verstärkungsfaktor und der angeschlossenen Kapazität der Photodiode und liegt zwischen 1,5 und 3 MHz. Nach dem Nyquist-Shannon-Theorem [76, 99] kann mit der Abtastrate von 4 MS/s höchstens ein Signal der Frequenz 2 MHz aufgelöst werden. Die hauptsächlich verwendete Verstärkungsstufe führt zu einer Cutoff-Frequenz von 1,5 MHz und liegt damit darunter. Die Datenaufnahmerate limitiert aus diesem Grund nicht die größte noch detektierbare Frequenz.

Da für eine Konzentrationsbestimmung mit TDLAS nach Gleichung 2.37 auch die Temperatur und der Druck des Messmediums bekannt sein müssen, werden diese Größen simultan mit konventioneller Messtechnik ebenfalls erfasst. Da die Abtastung von Temperatur- und Drucksensoren nur deutlich langsamer erfolgen kann als die Abtastung des Photodiodensignals liegt hier nicht für jeden Scan ein neuer Wert vor. Eine signifikante Änderung

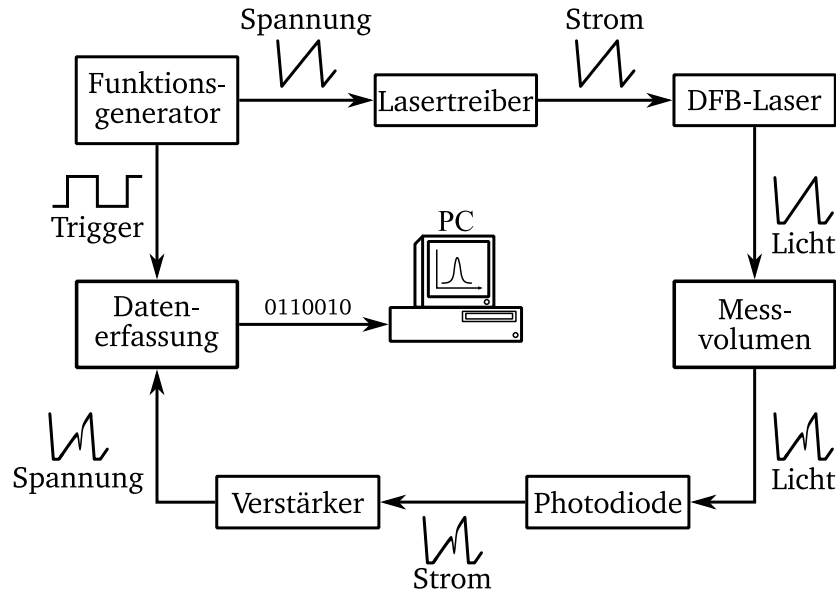


Abbildung 3.2: Der prinzipielle Aufbau eines TDLAS-Spektrometers ist immer ähnlich. Das Modulationsschema wird von einem Funktionsgenerator erzeugt und von einem Lasertreiber in einen Betriebsstrom umgewandelt. Die Laserdiode gibt Licht in das Messvolumen ab, wo es absorbiert wird. Das transmittierte Licht wird von einer Photodiode detektiert und der Photostrom wird in eine Spannung umgewandelt, die durch ein Datenerfassungsgerät phasenstarr ausgelesen wird.

dieser Größen ist jedoch im Kilohertzbereich nicht zu erwarten. Die jeweils aktuellsten Werte der Sensoren werden daher vorgehalten und direkt mit den erfassten Scans verknüpft. Somit muss keine nachträgliche Zuordnung der Zeitverläufe der konventionellen Sensoren mit den Spektrometerdaten erfolgen.

3.2 Lasercharakterisierung

Wie in Abschnitt 2.6 beschrieben erfolgt die Konzentrationsbestimmung mittels TDLAS durch die Auswertung der Absorptionslinie im Absorbanzdiagramm. Die Datenerfassung zeichnet jedoch lediglich den Spannungsverlauf der Photodiode im Zeitbereich auf. Deshalb ist einer der wichtigsten Schritte in der Auswertung die Transformation der Messdaten vom Zeitbereich in den Wellenzahlbereich. Dazu muss das dynamische spektrale Abstimmverhalten der verwendeten Laserdiode $\frac{d\lambda}{dt}$ bekannt sein. Zunächst wird auf Basis eines Kennfelds für den statischen Betrieb des Lasers wie in Abbildung 3.3 ein Betriebspunkt hinsichtlich mittleren Injektionsstroms und Halbleitertemperatur gewählt. Durch die Modulation lässt sich dann die emittierte Wellenlänge um den Wert aus dem Kennfeld herum durchstimmen.

Beim dynamischen Durchstimmen des Lasers führt jedoch die Abhängigkeit der Abstimmrate vom Injektionsstrom selbst zu einem nichtlinearen Verlauf der emittierten Wellenlänge [104]. Das Verhalten ist darüber hinaus bei jedem Diodenlaser unterschiedlich. Anhand einer Referenz muss daher jeder Betriebszustand des Lasers, der zur Konzentrationsmes-

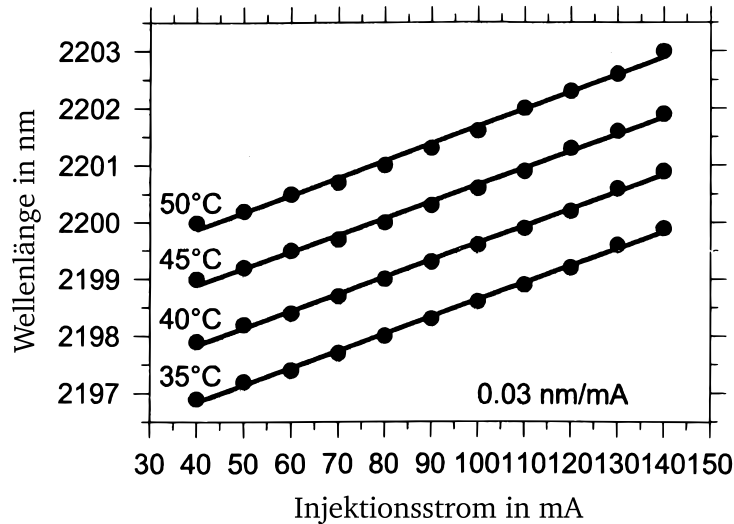


Abbildung 3.3: Injektionsstrom und Halbleitertemperatur legen die emittierte Wellenlänge eines DFB-Diodenlasers fest. Mit steigender Temperatur und Strom verschiebt sich diese hin zu längeren Wellenlängen. [72]

sung verwendet werden soll, charakterisiert werden. Eine einfache Möglichkeit, das dynamische Abstimmverhalten zu bestimmen, ist die Erzeugung von Vielstrahlinterferenz und Analyse des resultierenden Signalverlaufs einer Modulationsperiode. Führt man den modulierten Laserstrahl durch ein Fabry-Pérot-Etalon, bilden sich Interferenzmuster auf der Intensitätsrampe, wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Die Maxima treten immer dann auf, wenn der Gangunterschied der Wellenzüge einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Der Abstand der Maxima kann auf Wellenzahlen bezogen daher unter Einbeziehung des Brechungsindex n und der Resonatorlänge L durch

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2nL} \quad (3.1)$$

berechnet werden und wird auch als Freier Spektralbereich des Etalons bezeichnet [22]. Die Lage der Maxima der detektierten Rampe gibt demnach Aufschluss über den spektralen Abstand zwischen ihnen, jedoch nicht über die absolute Wellenzahl.

Nach [104] kann das dynamische spektrale Durchstimmen mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$\lambda(t) = \lambda_0 + at + b\tau e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

Die Lage der Maxima liefert Stützstellen, um diese Funktion an die Messdaten anzupassen. Dies liefert nach Differenzierung das dynamische Abstimmverhalten $\frac{d\lambda}{dt}(t)$, mit dem das Signal im Zeitbereich in den Wellenzahlbereich transformiert werden kann. Da dieses Verfahren jedoch nur relative Wellenzahländerungen erkennen kann, sind die mit Hilfe der TDLAS gewonnenen Spektren in dieser Arbeit nur auf eine relative Wellenzahlachse bezogen. Dies beeinflusst jedoch nicht die Breite der Absorptionsprofile und die Linienfläche im Absorbanzdiagramm. Daher ist eine Konzentrationsbestimmung auch ohne absoluten Wellenzahlbezug möglich, wenn die Identität der beobachteten Absorptionslinie gesichert ist.

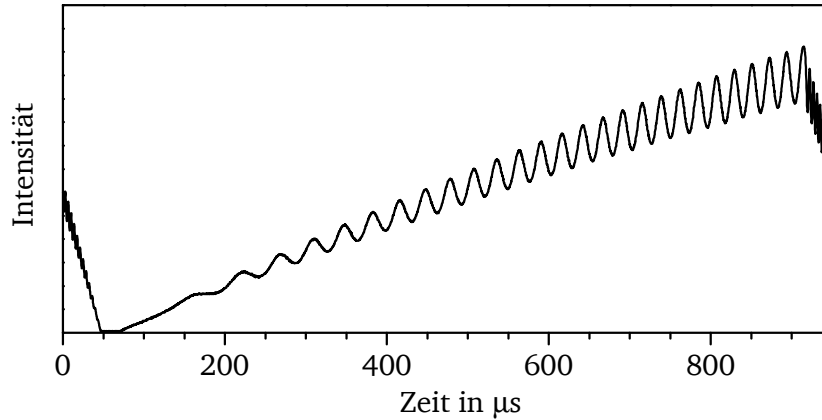


Abbildung 3.4: Der Signalverlauf bei Durchgang durch ein Fabry-Pérot-Etalon weist charakteristische Interferenzmuster auf. Anhand der Abstände kann das dynamische Abstimmverhalten der Laserdiode $\frac{d\tilde{\nu}}{dt}$ bestimmt werden.

3.3 Spektroskopische Auswertung

Der Transformation des Signals in den Wellenzahlbereich schließt sich die spektroskopische Auswertung an. Das Verfahren wurde bereits in Abschnitt 2.6 theoretisch beschrieben und ergab zur Konzentrationsbestimmung mittels TDLAS die Gleichung 2.43:

$$\chi = \frac{k_B T A_\Phi}{p S(T) L} \quad (3.3)$$

Die Faktoren Druck und Temperatur werden simultan gemessen, die Länge muss vor dem Experiment gemessen worden sein und die Linienstärke wird wie in Gleichung 2.26 auf Basis der Referenzdaten berechnet. Die Boltzmann-Konstante ist der Literatur zu entnehmen. Der verbleibende und durch die spektroskopische Auswertung zu bestimmende Parameter ist die Linienfläche A_Φ . Dazu wird in dieser Arbeit das nachfolgend dargelegte Auswerteschema verwendet.

Um aus dem Signalverlauf der Photodiode das Absorbanzdiagramm zu erhalten, muss wie beschrieben eine Basislinie angepasst werden, die den Verlauf des Signals ohne Absorptionslinie annähert. Polynomfunktionen niedriger Ordnung eignen sich dazu sehr gut. In dieser Arbeit wird durchweg ein Polynom 4. Ordnung verwendet. Da das dynamische Abstimmverhalten der Laserdiode direkt nach dem Einsetzen der Lasertätigkeit stark nichtlinear ist, findet die Auswertung üblicherweise nur auf einem Teilstück der Rampe statt. Ein solcher Ausschnitt ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Startwerte bilden das Polynom, bevor es durch die Messwerte der Photodiode dividiert wird, und man so das Absorbanzdiagramm erhält. Entgegen Gleichung 2.7 wird hier jedoch nicht der Quotient aus zwei Intensitäten gebildet, um die Optische Dichte zu erhalten, sondern die Verläufe beziehen sich auf das Photodiodensignal nach der Verstärkung in Volt. Da sowohl die Photodiode als auch der Verstärker sehr linear arbeiten, gilt $U \propto I$. Aus diesem Grund ist der Quotient aus den Spannungen identisch zum Quotienten aus Intensitäten.

Im Absorbanzdiagramm wird nun eine Modellfunktion für das betrachtete Spektrum an die Messdaten angepasst. Die Modellfunktion besteht aus einem Voigt-Linienprofil für jede

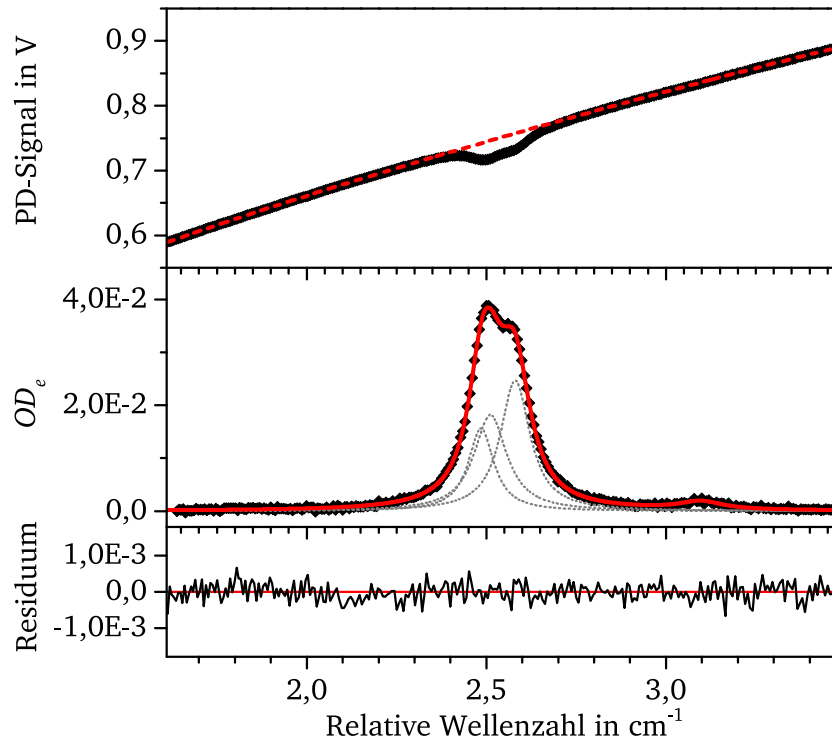


Abbildung 3.5: Die spektroskopische Auswertung findet auf einem Teilstück der Signalarampe statt. Dem Signalverlauf der Photodiode (oben) wird eine Basislinie als Polynom 4. Ordnung angepasst. Damit wird das Absorbanzdiagramm (Mitte) abgeleitet, in dem ein Voigt-Profil für jede Absorptionslinie an die Messdaten angepasst wird. Der Algorithmus zielt auf eine Minimierung der Fehlerquadrate des Residuums (unten).

Absorptionslinie, die berücksichtigt werden soll. Dabei wird unterschieden zwischen verknüpften Profilen, deren Position und Flächenverhältnis zueinander festgelegt sind, und unverknüpften Profilen, die ohne weitere Randbedingungen angepasst werden. Verknüpfte Profile gehören zu einer Molekülspezies und die Positionen der Profile zueinander sind anhand der Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$ der Absorptionsübergänge festgelegt. Die Linienfläche skaliert nach Gleichung 2.41 mit der Linienstärke, die ebenfalls für die einzelnen Linien bekannt sein muss. Nicht verknüpft sind beispielsweise Formprofile für Absorptionslinien unterschiedlicher Spezies. Bei der Anpassung können die Gauß- und Lorentz-Breitenanteile jeweils entweder wie in Unterabschnitt 2.2.3 berechnet, oder durch den Algorithmus optimiert werden. In Abbildung 3.5 sind drei verknüpfte Formprofile dargestellt, die hauptsächlich die Modellfunktion bilden. Eine vierte nicht verknüpfte Absorptionslinie befindet sich bei etwa $3,1 \text{ cm}^{-1}$.

Mit den Initialwerten der Modellfunktion wird nun ein Residuum zu den Messdaten gebildet. Der Algorithmus hat zum Ziel, dieses Residuum zu minimieren. Dazu wird der Levenberg-Marquard-Algorithmus [55, 64] verwendet, der nach der Methode der kleinsten Quadrate arbeitet. Die Polynomkoeffizienten der Basislinie und alle die Formfunktion beschreibenden Parameter werden fortwährend optimiert, bis die Abbruchbedingung erfüllt ist. Auf diese Weise werden nur Parameter angepasst, die auf physikalisch erklärbaren Phänomenen beruhen. Das Resultat ist eine Modellfunktion, die den beobachteten

Ausschnitt aus dem Spektrum auf Basis der Doppler- und Stoßverbreiterung von Absorptionsübergängen abbildet. Der Verlauf der Optischen Dichte

$$OD_e(n, \tilde{\nu}) = S(T) \Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c) n L \quad (3.4)$$

kann dann nur noch über den Stoffmengenanteil n an die Messdaten angepasst werden und man erhält mit den bereits bekannten Parametern daraus die Konzentration der gesuchten Spezies.

3.3.1 Signal-Rausch-Verhältnis und Nachweisgrenze

Als wichtige Kenngröße in der Signalverarbeitung gilt das Signal-Rausch-Verhältnis – engl. *signal to noise ratio* – *SNR*. Die übliche Definition der Signaltheorie bildet den Quotienten aus Nutzanteil und Rauschanteil in einem Signal aus ihren jeweiligen Leistungen [85]. Diese Definition ist in der TDLAS jedoch nicht anwendbar, weshalb eine andere Definition für das SNR gebräuchlich ist. Die Bewertung der Signalqualität über das SNR basiert darauf, zu kennzeichnen, um welchen Faktor das Nutzsignal größer ist als das Rauschen. In der TDLAS ist das Nutzsignal die Absorptionslinie, die durch den Auswertalgorithmus im Absorbanzdiagramm bestimmt wird. Der nicht nutzbare Teil des Signals bildet das Residuum zwischen der extrahierten Absorptionslinie und den verrauschten Messdaten. Das SNR kann für die TDLAS daher über den Quotienten aus dem Maximalwert der Absorptionslinie über der Standardabweichung des Residuums definiert werden:

$$\text{SNR} = \frac{\max(OD_e)}{\sigma_{\text{res}}} \quad (3.5)$$

Aus dieser Definition folgt auch die Möglichkeit, die kleinste Konzentration zu berechnen, die im Signal noch eine erkennbare Absorptionslinie hervorrufen kann: die Nachweisgrenze des Spektrometers. Diese liegt vor, wenn das $\text{SNR} = 1$ wird. Bei einer vorliegenden Messung kann daher durch Betrachtung der ermittelten Konzentration die Nachweisgrenze errechnet werden:

$$\chi_{\text{lim}} = \frac{\chi \cdot \sigma_{\text{res}}}{\max(OD_e)} \quad (3.6)$$

3.4 Signalaufbereitung

Es gibt zahlreiche Störeinflüsse, die das Messsignal verfälschen, bevor es digitalisiert wird und gesichert werden kann. Da diese Einflüsse maßgeblich das Ergebnis der Auswertung und das Residuum beeinflussen, bestimmen sie die mögliche Präzision und Nachweisgrenze des Spektrometers. Diese Einflüsse werden nachfolgend erklärt und näher betrachtet. Darüber hinaus werden Strategien vorgestellt, die auch in dieser Arbeit zur Anwendung kommen, um die Datenqualität noch vor der spektroskopischen Auswertung zu verbessern.

3.4.1 Störquellen

Zunächst wird die signalerzeugende Seite des Spektrometers betrachtet. Der Funktionsgenerator und der Lasertreiber zeigen durch beispielsweise Quantisierungsrauschen des Ausgangssignals einen nicht idealen Verlauf des Injektionsstroms des Lasers. Diese Einflüsse sind jedoch so gering, dass sie gegenüber den folgenden vernachlässigt werden. Laserdioden selbst weisen unterschiedliche Arten von Rauschen auf. Als Beispiele sind Quantenrauschen und Rauschen durch optische Rückkopplung zu nennen [75]. Da die Beiträge der meisten Rauschanteile zum Signal gering sind und kommerzielle Laserdioden üblicherweise eine optische Rückkopplung durch sogenannte optische Isolatoren minimieren, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

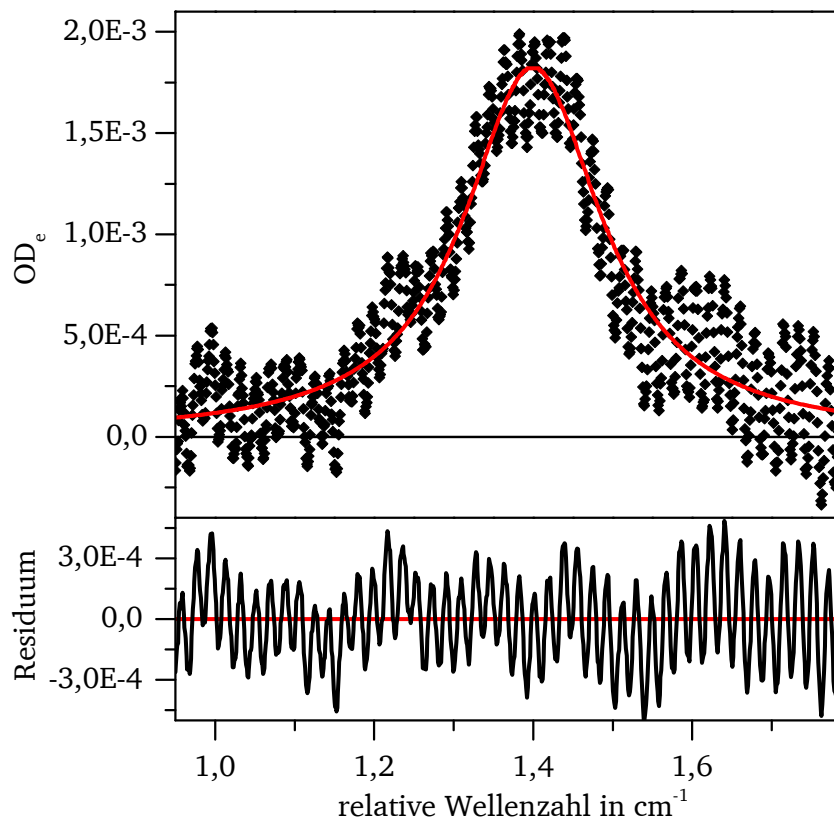


Abbildung 3.6: Dieses Beispiel zeigt die „Fringes“ genannten Störungen, die durch Vielstrahlinterferenz entlang des Strahlengangs bei der direkten Absorptionsspektroskopie auftreten können. Im Residuum erkennt man deutlich zwei sich überlagernde Schwingungen, die auch durch weitere Mittelung des Rohsignals nicht entfernt werden können. Durch den Abstand der Maxima kann über Gleichung 3.1 auf das Produkt nL der erzeugenden Kavität und somit auf die Ursache der Fringes geschlossen werden.

Ein nicht zu vernachlässigender Teil des Rauschens wird durch Interferenzen auf dem Weg der Laserstrahlen zwischen der Laserdiode und dem Detektor verursacht. An Brechungsindexwechseln wie beispielsweise Oberflächen von Optiken und Fenstern oder den Endfacetten von Glasfasern wird immer ein geringer Teil der Laserstrahlen reflektiert. Sind zwei Oberflächen im Strahlengang planparallel zueinander ausgerichtet, formen sie einen

optischen Resonator, ähnlich einem Fabry-Pérot-Etalon. Es bilden sich stehende Wellen aus. Dadurch kommt es zur Interferenz von Laserstrahlen, die als so genannte „Fringes“ im Absorbanzdiagramm wie in Abbildung 3.6 sichtbar werden. Der spektrale Abstand zwischen zwei benachbarten Interferenzminima wird durch den freien Spektralbereich (Gleichung 3.1) bestimmt. In typischen Laboraufbauten treten beispielsweise Längen unter 1 mm in der Photodiode auf, wo das Halbleitermaterial meist durch eine dünne Glasscheibe vor der Umgebung geschützt ist. Der spektrale Abstand möglicher Interferenzmuster liegt dann im Bereich weniger Wellenzahlen. Abstände zwischen Brechungsindexwechseln von mehreren Metern treten bei der Lichtleitung durch Glasfasern auf. Die Fringes weisen im Spektrum dann eine Periode in der Größenordnung 10^{-3} Wellenzahlen auf. Da mit einem Scan eines DFB-Lasers etwa 2-4 Wellenzahlen überstrichen werden können und bei der gegebenen Abtastrate auch derart kurze Fringes erfasst werden, ist die gesamte Bandbreite auftretender Fringes für die Signalerfassung relevant. Die bisher angesprochenen Störquellen überlagern das zu detektierende Lasersignal und können daher ungeachtet ihrer Herkunft als optisches Rauschen zusammengefasst werden.

Detektorseitig kommt es während und nach der Umwandlung des Lasersignals in andere Signalarten ebenfalls zu Störungen. Zunächst ist der Dunkelstrom der Photodiode zu nennen. Dieser entsteht, da nicht nur durch Bestrahlung sondern auch durch thermische Energie Elektron-Loch-Paare in der aktiven Zone erzeugt werden, die als Strom messbar sind. Typischerweise liegt der Dunkelstrom der verwendeten Photodioden im einstelligen μA -Bereich und ist damit nicht vernachlässigbar klein. Sein Mittelwert kann als konstanter additiver Teil angesehen werden und wird damit in der Auswertung ebenso wie die Hintergrundstrahlung behandelt. Die Bildung solcher freien Ladungsträger ist Poisson-verteilt um den Mittelwert und resultiert daher in weißem Rauschen des Signals. Die Erzeugung des eigentlichen Photostroms ist ein quantenmechanischer Prozess. Die Quanteneffizienz gibt eine Wahrscheinlichkeit für den Absorptionsvorgang an, weshalb der Photostrom selbst bei ideal konstanter Bestrahlung Poisson-verteilt ist. Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Dunkelstrom ist dieses engl. „*shot noise*“ genannte Schrotrauschen proportional zur Quadratwurzel der eingestrahlten Lichtleistung. Auf dem Weg zwischen Photodiode und Verstärker tritt ein weiterer kritischer Einfluss auf das zu detektierende Signal auf. Das nun elektrische Signal wird von elektromagnetischen Strahlungsquellen aus der Umgebung überlagert. Hier gibt es vielfältige Ursachen wie beispielsweise unzureichend geschirmte elektrische Geräte, aber auch Lang- und Mittelwellenfunktsignale liegen im Verstärkungsbereich des Transimpedanzverstärkers. Nach der Verstärkung ist das Signal weitgehend robust gegen äußere Einflüsse und wird weiterhin nur vom Quantisierungsrauschen des A/D-Wandlers der Datenerfassung verfälscht. Dieses ist bei den verwendeten 16-bit A/D-Wandlern bezogen auf das verstärkte Signal vernachlässigbar klein.

Zusammenfassend sind die wichtigsten signalbeeinflussenden Störquellen die Interferenzen entlang des Lichtweges, die bereits das Lichtsignal auf die Photodiode selbst stören und die internen und externen Rauschquellen, die vor der Verstärkung des Photostroms wirken.

3.4.2 Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Ein gutes Spektrometer zeichnet sich durch niedrige Nachweisgrenzen und geringe Unsicherheit der Messgröße aus. Eine Möglichkeit ein Spektrometer zu verbessern ist, die zuvor angesprochenen Störeinflüsse auf das Signal zu minimieren oder zu entfernen, bevor die spektroskopische Auswertung erfolgt.

Die Minimierung des optischen Rauschens erfolgt durch Vermeidung aller planparallelen Flächen im Strahlengang auch bereits während der Konstruktionsphase des Spektrometers. So werden beispielsweise alle planen Oberflächen möglichst in einem Winkel zum Strahlengang platziert, sodass Reflektionen aus dem Strahlengang heraus laufen. Die externen elektromagnetischen Rauschquellen lassen sich gerade in industriellen Umgebungen weder abschalten noch besser schirmen. Hier kommt es auf eine effiziente Schirmung der Spektrometerkomponenten an. Durch Einhausung der Diode und geschirmte Signalkabel kann der störende Einfluss zumindest verringert werden. Da das letztendlich digitalisierte Signal jedoch nie ganz frei von Störungen ist, kann eine Signalaufbereitung während der Datenverarbeitung das Signal-Rausch-Verhältnis weiter erhöhen.

Eine grundlegende Methode der Signalverarbeitung ist die Mittelung von Messwerten. In der TDLAS ist damit die ungewichtete zeitliche Mittelung aufeinanderfolgender Scans gemeint. Dies verringert Störgrößen effizient, die nicht phasengleich mit der Modulationsfrequenz sind. Besonders weißes Rauschen kann damit reduziert werden. Mittelt man eine Anzahl von N Rampen mit jeweils gleichem Rauschanteil, so unterdrückt man das weiße Rauschen um den Faktor \sqrt{N} . Farbiges Rauschen mit einem nicht konstanten Pegel im Leistungsdichtespektrum wird weniger effizient gemindert. Die Mittelung spektroskopischer Daten hat jedoch auch den Nachteil, dass die Zeitauflösung der Messung sinkt. Aus dem resultierenden Scan kann immer nur ein Konzentrationswert für die gesamte Mittelungszeit angegeben werden. Naturgemäß erfolgt auch eine Mittelung über Temperatur- und Druckgradienten hinweg, sodass die gemittelte Absorptionslinie eine Überlagerung vieler Voigt-Profile mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten ist, während das Modell im Auswertalgorithmus auf den mittleren Zustandsgrößen basiert. Da die Zusammenhänge nichtlinear sind, passt das Linienmodell nicht zur gemittelten Linie und es kommt zu systematischen Fehlern der Auswertung. Die optimale Mittelungszeit hängt von der Stabilität des Spektrometers und von dem beobachteten Objekt ab und muss durch geeignete Methoden festgelegt werden. Mit Hilfe der Allan-Varianz der Messwerte [121] kann eine sinnvolle Mittelungszeit gefunden werden.

Bei phasengleichen oder nahezu phasengleichen Störungen bleibt eine Mittelung jedoch erfolglos hinsichtlich der Störungsunterdrückung. Besonders in der Nähe von Wechselstromnetzen ist daher darauf zu achten, den Diodenlaser möglichst nicht mit vielfachen der Netzfrequenz zu modulieren. Darüber hinaus können aus diesem Grund auch Fringes nicht durch Mitteln verringert werden, da diese durch die Modulation selbst hervorgerufen immer phasengleich sind. Lediglich Schwankungen in der Länge oder dem Brechungsindex der ursächlichen Kavität können ihre Position im Spektrum verändern. Daher muss auch die Anwendung anderer Filter in Betracht gezogen werden. In dieser Arbeit wird mitunter auf das Savitzky-Golay-Filter [93] zurückgegriffen, bei dem es sich um ein digitales Glättungsfilter handelt. Dieses Filter führt eine polynomiale Regression der Messdaten

innerhalb eines über die Messdaten gleitenden Auswertefensters durch. Für den Polynomgrad 1 entspricht das Savitzky-Golay-Filter dem gleitenden Mittelwert, hat jedoch bei höheren Polynomgraden entscheidende Vorteile, da Verfäschungen der Nutzdaten verringert werden können. Das Savitzky-Golay-Filter stellt daher aufgrund seiner Eigenschaften und einfachen Umsetzung ein langjähriges Standard-Verfahren in der Spektroskopie dar [81, 84]. Die Anwendung auf spektroskopische Daten erfordert jedoch eine sorgfältige Wahl der Fensterbreite und des Polynomgrades, damit die Form der Absorptionslinie erhalten bleibt.

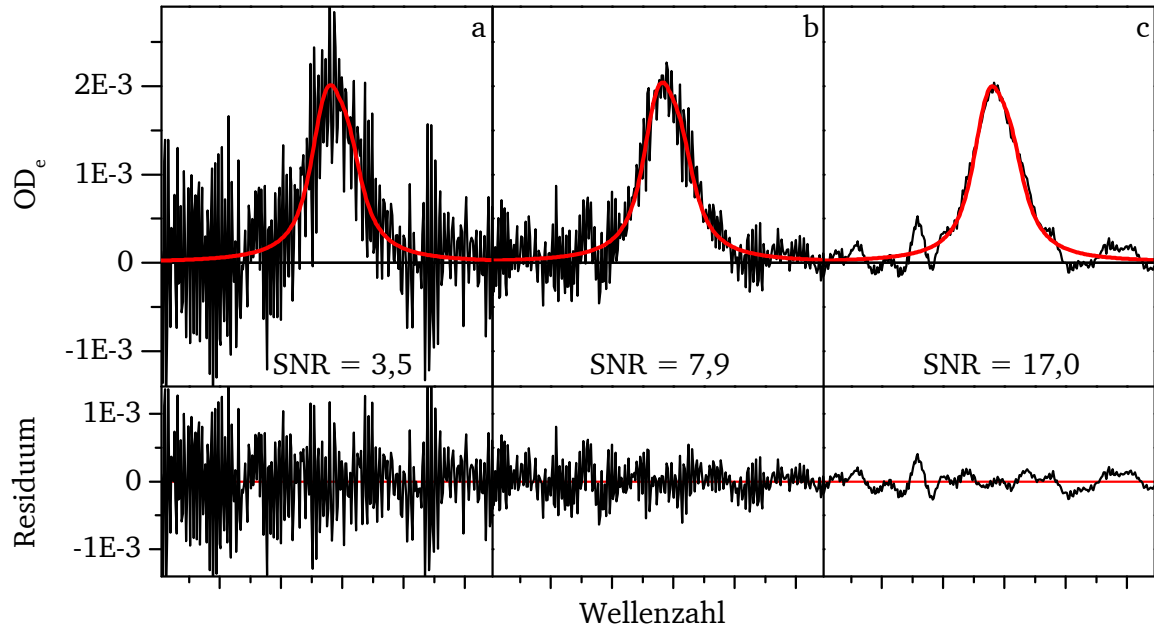


Abbildung 3.7: Die Mittelung und das Savitzky-Golay-Filter im direkten Vergleich. Die Rohdaten eines Scans werden in a unbearbeitet ausgewertet, in b nach 10-facher Mittelung und in c nach Anwendung des Savitzky-Golay-Filters mit einer Fensterbreite von 15 Datenpunkten (ca. $0,05\text{ cm}^{-1}$) und einem Polynomgrad von 5. Das Filter ist der Mittelung in der Rauschunterdrückung überlegen und beeinträchtigt dabei nicht die Zeitauflösung.

In Abbildung 3.7 werden die Effekte der Mittelung und des Filters auf ein TDLAS-Signal im Absorbanzdiagramm dargestellt. Das SNR des einzelnen Scans liegt bei 3,5. Die Mittelung der Daten mit 9 nachfolgenden Scans führt auf ein SNR von 7,9; ermöglicht also eine Rauschunterdrückung um den Faktor 2,3. Bei ausschließlich weißem Rauschen wäre eine Verbesserung um maximal $\sqrt{10} \approx 3,2$ möglich. Die Anwendung des Savitzky-Golay-Filters auf die Daten aus Abbildung 3.7 a ermöglicht eine Steigerung des SNRs um den Faktor 4,9. Das Filter wirkt dabei konservativ bezüglich der Linienform und insbesondere der konzentrationsbestimmende Linienfläche. Diese änderte sich in diesem Fall nur um 0,4 %. Die gewählte Polynomordnung liegt hier bei 5 und die Fensterbreite bei 15 Datenpunkten bzw. $0,05\text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zur Mittelung wirkt die Filterung auf phasengleiche hochfrequente Störanteile genauso wie auf nicht phasengleiche und eignet sich daher auch zur Minimierung hochfrequenter Fringes, während die Zeitauflösung nicht beeinträchtigt wird.

3.5 Tomographische Auswertung

Da alle Moleküle entlang eines Messpfades gleichermaßen zur Absorption des eingestrahnten Lasersignals beitragen, lässt sich ihre Position im Messvolumen nicht anhand des Messsignals rekonstruieren. Ein Nachteil der TDLAS-Messtechnik ist daher die nicht vorhandene räumliche Auflösung der Messdaten entlang eines Lichtstrahls. Aus jeder Einzelmessung erhält man nur einen Wert für die mittlere optische Dichte entlang des Messpfades. Ein Ziel dieser Arbeit ist es jedoch, mittels TDLAS eine Aussage über die räumliche Verteilung des Stoffmengenanteils von Ammoniak in der Messebene $\chi_{\text{NH}_3}(x,y)$ zu treffen, ohne diese direkt messen zu können. Über Gleichungen 2.31 und 2.36 ist die Stoffmengenverteilung mit der des Absorptionskoeffizienten α verknüpft, weshalb es vorerst ausreicht und sinnvoll ist, sich auf die Bestimmung von $\alpha(x,y)$ zu beschränken.

3.5.1 Mathematischer Hintergrund

Bereits im Jahre 1917 schuf Johann Radon die zur Tomographie nötigen mathematischen Grundlagen [86]. Die nach ihm benannte Radon-Transformation beschreibt im euklidischen Raum \mathbb{R}^2 die Transformation einer Funktion $f(x,y)$ durch Integration entlang aller Geraden in der Ebene. Für eine bestimmte Gerade l ergibt sich daher für die Radon-Transformation:

$$\mathcal{R}f(l) = \int_l f(x,y) ds \quad (3.7)$$

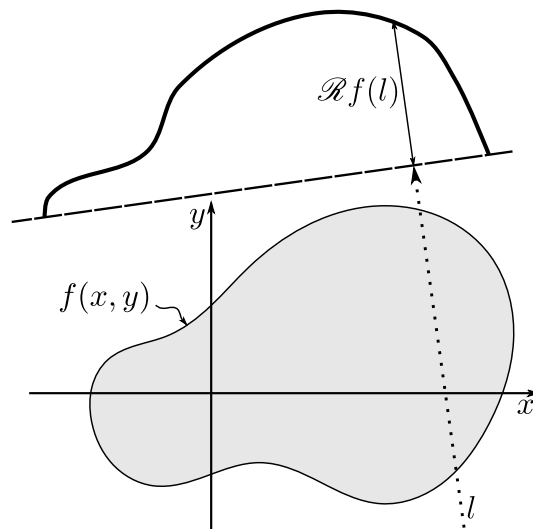


Abbildung 3.8: Die Radon-Transformation im zweidimensionalen Raum [97]. Dargestellt ist eine binäre Funktion $f(x,y)$ mit dem Wert 0 außerhalb des grau markierten Bereichs und dem Wert 1 innerhalb dieser Fläche. Die Radon-Transformation $\mathcal{R}f$ entlang aller Geraden parallel zur gepunkteten Geraden ergibt das gezeigte Profil - auch Projektion genannt.

Veranschaulicht wird diese Transformation in Abbildung 3.8. Sei $f(x,y)$ die Verteilungsfunktion des Absorptionskoeffizienten α in der Ebene und l ein Lichtstrahl, der durch die Ebene propagiert, dann ist $\mathcal{R}f(l)$ die vom Lichtstrahl erfahrene integrale Optische Dichte OD_e nach Durchquerung der Ebene. Diese Optische Dichte erhält man rechnerisch durch Anwenden der Radon Transformation auf $\alpha(x,y)$. Die räumliche Ausdehnung des Lichtstrahls selbst wird hier und im Folgenden vernachlässigt.

$$OD_e = \int_l \alpha(x,y) ds = \mathcal{R}\alpha(l) \quad (3.8)$$

Für eine gänzlich homogene Verteilung der Absorber $\alpha(x,y) = \alpha$ ergibt sich wieder der Spezialfall aus Gleichung 2.7: $\mathcal{R}\alpha(l) = \alpha L_l$.

Die Problemstellung ergibt sich nun daraus, dass mit der TDLAS nur $\mathcal{R}f$ gemessen werden kann, während jedoch f gesucht ist. Radon bewies in seiner Arbeit, dass die Funktion f durch ihre Transformierte $\mathcal{R}f$ eindeutig bestimmbar ist, wenn $\mathcal{R}f$ vollständig bekannt ist. Im Allgemeinen ist dies jedoch nicht der Fall, da nur eine endliche Anzahl an Messungen vorgenommen werden kann. Somit ist durch Messungen von $\mathcal{R}f$ und eine Rückwärts-Transformation keine eindeutige Rekonstruktion von f möglich [46]. Zwar gibt es bis heute eine Vielzahl von Algorithmen, die eine Approximation der vollständigen Rückwärts-Transformation liefern, doch ist ihre Anwendbarkeit auf das vorliegende Problem nicht immer gegeben.

3.5.2 Auswahl des Rekonstruktionsalgorithmus

Unter anderem in der Medizintechnik kommt seit vielen Jahren die bildgebende Untersuchung mittels Röntgenstrahlen zur Anwendung. Grundsätzlich ist das physikalische Prinzip hierbei vergleichbar mit der TDLAS. Elektromagnetische Strahlung wird durch ein Körperteil des Patienten gesendet und dort von unterschiedlichem Gewebe absorbiert. Die Art des Gewebes beeinflusst dabei das Maß der Absorption. Nach dem Durchgang durch den zu untersuchenden Körperteil wird die verbleibende Strahlung auf eine Platte abgebildet, wodurch sich ein Bild aus dem Inneren des Körpers ergibt. Dabei kommt es zur Überlagerung der in Strahlrichtung hintereinander liegenden Gewebearten, ebenso wie nicht eindeutig zwischen dünnen Gewebeschichten mit starker Absorption und dicken Schichten mit schwacher Absorption unterschieden werden kann. In der Diagnostik gab es daher schon bald den Bedarf, mit Hilfe dieser auf Absorption beruhenden Messtechnik Aussagen über den dreidimensionalen Aufbau von Gewebe im Inneren von Untersuchungsobjekten treffen zu können. Das Beispiel der Röntgenuntersuchung wird mathematisch durch die Radon-Transformation von $f \in \mathbb{R}^3$ nach $\mathcal{R}f \in \mathbb{R}^2$ beschrieben, verhält sich ansonsten jedoch analog zur TDLAS.

Ebenfalls allgemein bekannt ist die Methode der Computertomographie. Der Begriff *Tomographie* setzt sich dabei zusammen aus den griechischen Wörtern $\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$, *tomos*, „Schnitt“ und $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\iota\nu$, *graphein*, „schreiben“, was anschaulich so viel heißt wie „Schnittbilder erzeugen“. Aufgrund der Komplexität der mathematischen Methoden war man jedoch trotz der Erkenntnisse Radons auf weitere Entwicklung in der Computertechnik angewiesen, um diese Berechnungen in angemessener Zeit durchführen zu können. So dauerte es

noch bis zum Jahr 1972, bis Godfrey N. Hounsfield die erste Generation eines CT an Menschen einsetzen konnte [11].

Bis heute fand eine stetige Weiterentwicklung der CT statt, um die Bestrahlungsintensität sowie -dauer der Patienten so gering wie möglich zu halten und dabei die Rekonstruktionsgenauigkeit weiter zu verbessern. In heutiger Bauform werden Röntgenstrahlen üblicherweise fächerförmig durch den zu untersuchenden Körper gesendet und von einem ringförmigen (Mehr-)Zeilendetektor erfasst. Die am häufigsten eingesetzte Bauform ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Der Öffnungswinkel des Röntgenfächers beträgt dabei zwischen 40° und 60° und auf dem Detektorarray finden bis zu 1000 Detektoren nebeneinander Platz [11]. Dabei beschränken sich die Hersteller nicht darauf, bloß eine Ebene pro Umdrehung abzutasten, sondern es werden hunderte Schnittbilder gleichzeitig aufgenommen. Moderne Geräte haben Eckdaten wie z.B. 320 Zeilen á 896 Detektoren mit einer Ausleserate von 2910 Hz und einer Umlaufdauer von 0,275 s (Toshiba Aquilion ONE VISION Edition [110]). Sieht man jeden Detektor als Endpunkt eines Strahls aus der Quelle an, so erhält man die Gesamtzahl aller virtuellen Strahlen je Ebene in diesem Fall durch $2910 \text{ Hz} \cdot 0,275 \text{ s} \cdot 896 = 717\,024$.

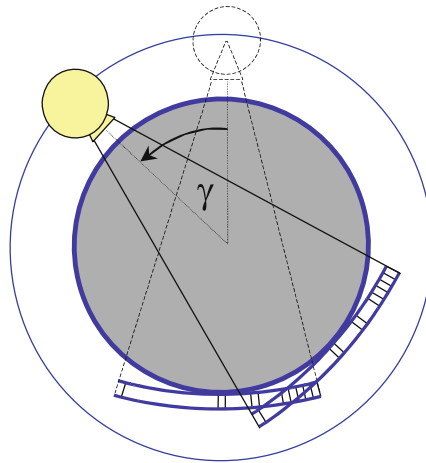


Abbildung 3.9: Fächer-CT der dritten Generation [11]. Der Röntgenquelle steht ein Detektor-Array gegenüber. Die gesamte Anordnung wird kontinuierlich um das Messobjekt rotiert, während die Aufnahmen stattfinden.

Solche Zahlen sind heute nicht unüblich bei kommerziell erhältlichen CT-Systemen. Es stehen demnach für die Rückrechnung mehrere hunderttausend Einzelwerte zur Verfügung. Dies hat zu Folge, dass relativ hohe räumliche Auflösungen im Bereich unter 1 mm erzielt werden können. Entsprechend sind auch die verwendeten Algorithmen für solche Randbedingungen optimiert. Demgegenüber steht die Anzahl an TDLAS-Messungen, die zeitgleich in einer Ebene durchgeführt werden können. An dieser Stelle muss auf Abschnitt 5.2 verwiesen werden, in dem auf die Konstruktion des Spektrometers näher eingegangen wird. Daraus geht eine Anzahl von 8 Laserstrahlen hervor, die die Messebene durchqueren. Dies muss als Randbedingung für den auszuwählenden Algorithmus beachtet werden. Für diese Art der Tomographie hat sich der Begriff der *limited-data tomography* durchgesetzt [18, 114].

In der dieser Dissertation vorausgegangenen Arbeit von A. Seidel [97] wurden bereits verschiedene Algorithmen vorgestellt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der *limited-data tomography* untersucht. Grundsätzlich schieden dabei die in der CT üblichen transformationsbasierten Algorithmen aus, da diese darauf angewiesen sind, eine große Anzahl an Messungen als Eingangsgröße zu haben. Die Auswahl aus den Übrigen und die Anpassung an das vorliegende Problem waren jedoch nicht Teil dieser Arbeit, sondern wurden von S. van der Kley in bisher nicht veröffentlichten Studien durchgeführt. Daher wird im Folgenden lediglich auf die letztendliche Umsetzung eingegangen und kein Vergleich zu anderen Methoden gezogen. In dieser Arbeit wurde zur Rekonstruktion der zweidimensionalen Verteilung des Stoffmengenanteils von Ammoniak ein Algorithmus basierend auf der Tikhonov-Regularisierung verwendet, welcher im Folgenden vorgestellt wird.

3.5.3 Tikhonov-Regularisierung

Der Rekonstruktion einer zweidimensionalen Verteilung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(x,y)$ geht die Diskretisierung der Messebene voraus. Im vorliegenden Anwendungsfall soll eine Strömung in einem kreisrunden Rohr untersucht werden, weshalb eine Diskretisierung eines Kreises vorgenommen werden muss. Da das Rechenproblem unabhängig von den expliziten geometrischen Abmessungen ist, behandeln die Diskretisierung und auch die Rekonstruktion nur den Einheitskreis. Der Kreisquerschnitt wurde mit Hilfe der MATLAB pde-Toolbox in Dreieckszellen diskretisiert. Die Dreiecke wurden mittels Delaunay-Triangulierung [20] so erzeugt, dass sich kein Knotenpunkt innerhalb des Umkreises eines Dreiecks befindet, was zu eher regelmäßigen Dreiecken mit möglichst stumpfen Winkeln führt. Die Rekonstruktion bestimmt dann den Absorptionskoeffizienten an den Dreiecksknoten. Die genutzte Diskretisierung ist aus Abbildung 3.10 ersichtlich und besteht aus 2129 Knoten und 4128 Dreiecken.

Zur Herleitung des Algorithmus wird zunächst das Vorwärts-Problem betrachtet: die numerische Approximation der Radon-Transformierten $\mathcal{R}\alpha$ für einen Strahl l . Daraus wird ein Lineares Gleichungssystem abgeleitet, welches zur Rekonstruktion einer unbekannten Verteilung aus Einzelmessungen invertiert werden muss – das Rückwärts-Problem. Für jeden Strahl kann die Radon-Transformierte wie folgt approximiert werden: Der Strahl l wird in N äquidistante Teilstücke unterteilt. Für ein beliebiges Teilstück l_i wird der Absorptionskoeffizient α_i aus den drei Knoten, die den Abschnittsmittelpunkt umschließen, baryzentrisch interpoliert (vgl. Abbildung 3.11). Für die Radon-Transformierte eines Strahls ergibt sich unter Berücksichtigung der Strahllänge L die Gleichung:

$$\mathcal{R}\alpha(l) \approx \frac{\sum_i \alpha_i}{N} L \quad (3.9)$$

Daraus lässt sich für die Menge aller Strahlen das lineare Gleichungssystem

$$\mathbf{c} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \quad (3.10)$$

aufstellen. Hierin ist \mathbf{c} der Vektor aller Transformationen $\mathcal{R}\alpha$, er hat im vorliegenden Fall mit 8 Strahlen die Dimension $M = 8$. Der Vektor \mathbf{x} enthält den tatsächlich vorliegenden Absorptionskoeffizienten an allen Knoten des Rechengebiets, daher hat er die Dimension

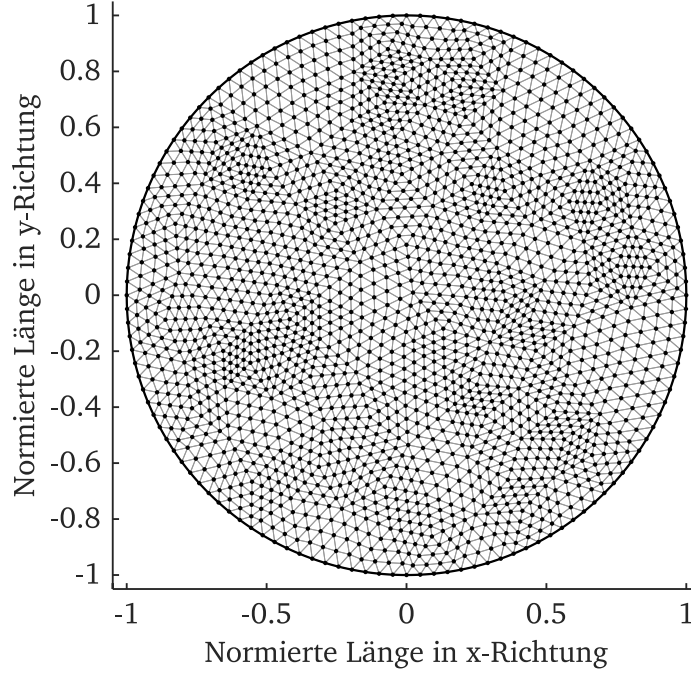


Abbildung 3.10: Die Diskretisierung der Messebene durch die MATLAB pde-Toolbox mittels Delaunay-Triangulierung liefert 2129 Knoten und 4128 Dreiecke.

$N = 2129$. Die Sensitivitätsmatrix \mathbf{S} verknüpft als Linearoperator die beiden Vektoren über die geometrische Lage der Strahlen und hat entsprechend die Dimension $M \times N$. Misst man nun die Optische Dichte mit Hilfe der 8 Strahlen, so wird man nie genau \mathbf{c} erhalten, da Messungen von Rauschen und anderen Fehlern betroffen sind. Dies wird durch die Einführung des von Rauschen betroffenen Vektors \mathbf{c}^δ ausgedrückt. Um aus dem Messvektor \mathbf{c}^δ die Verteilung \mathbf{x}^δ zu rekonstruieren, muss ein inverses Problem gelöst werden. Dazu wird Gleichung 3.10 mit der Transponierten der Sensitivitätsmatrix erweitert und anschließend umgestellt:

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{c}^\delta &= (\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S}) \cdot \mathbf{x}^\delta \\ (\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S})^{-1} \cdot \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{c}^\delta &= \mathbf{x}^\delta \\ \mathbf{S}^\dagger \cdot \mathbf{c}^\delta &= \mathbf{x}^\delta\end{aligned}\tag{3.11}$$

Dabei ist \mathbf{x}^δ eine mögliche Lösung des Problems, welche auf den fehlerhaften Messwerten beruht und \mathbf{S}^\dagger die Pseudoinverse der Dimension $N \times M$. Da $M \ll N$ ist das System unterbestimmt und demnach handelt es sich nach Hadamard [41] um ein „schlecht gestelltes“ Problem. Betrachtet man den möglichen Fehler in der Rekonstruktion abhängig vom Fehler der Messung

$$\|\mathbf{x} - \mathbf{x}^\delta\| = \|\mathbf{S}^\dagger\| \cdot \|\mathbf{c} - \mathbf{c}^\delta\|\tag{3.12}$$

so kann durch die schlechte Kondition von \mathbf{S}^\dagger der Messfehler überproportional verstärkt werden. Aus diesem Grund muss das inverse Problem regularisiert werden. Beispiele für verschiedene Regularisierungsmechanismen finden sich in [18, 38, 101, 107]. In dieser Arbeit wird die Tikhonov-Regularisierung [108] verwendet, indem dem schlecht gestellten

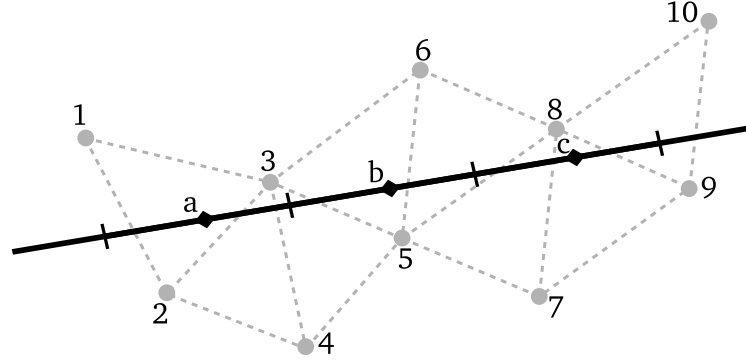


Abbildung 3.11: Entlang der Strahlen wird die Optische Dichte errechnet, indem zunächst abschnittsweise der Absorptionskoeffizient für den Abschnittsmittelpunkt baryzentrisch interpoliert wird. Beispielsweise errechnet sich der Wert am Punkt b aus Anteilen der Knoten 3, 5 und 6. Anschließend wird der arithmetische Mittelwert der Absorptionskoeffizienten aller Abschnitte mit der Länge des Strahls multipliziert (vgl. Gleichung 3.9).

Problem ein sogenannter Strafterm hinzugefügt wird, wodurch ein gut gestelltes Problem entsteht, welches das Ausgangsproblem jedoch ausreichend gut approximiert:

$$(\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S} + \kappa \cdot \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{R})^{-1} \cdot \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{c}^\delta = \mathbf{x}^\delta \quad (3.13)$$

Die Glättungs-Matrix \mathbf{R} wird wie in [18] als Diskreter Laplace-Operator aufgestellt. Der Regularisierungsparameter $\kappa \in \mathbb{R}$ beschreibt dabei die Gewichtung des Strafterms und muss abhängig vom Fehlerniveau der Eingangsdaten optimiert werden. Da dies nicht Bestandteil dieser Arbeit war, sei hier nur erwähnt, dass der Parameter nach dem Morozov'schen Diskrepanzprinzip [94] optimiert wird. Anhand mehrerer Zehntausend simulierter Messungen unter Einbeziehung verschieden großer Störungen der Eingangsdaten hat sich für den Gewichtungsfaktor $\kappa = 2$ als guter Kompromiss aus Regularisierung und Berücksichtigung des Messvektors ergeben.

3.5.4 Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung

Wie zu Beginn des Kapitels angesprochen, wird die Tikhonov-Regularisierung verwendet, um die Verteilung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(x,y)$ in der Messebene zu rekonstruieren, da dieser direkt über die Radon-Transformation mit der messbaren Optischen Dichte zusammenhängt (Gleichung 3.8). Für eine Konzentrationsverteilung auf Basis des Absorptionskoeffizienten gilt

$$\chi(x,y) = \frac{k_B T(x,y) \alpha(x,y)}{p(x,y) S(T(x,y))} \quad (3.14)$$

Die aktuelle Temperatur T und der herrschende Druck p müssen demnach an jedem Ort x,y bekannt sein, um die Konzentrationsverteilung bestimmen zu können. Außerdem muss die Linienstärke S für jeden Ort abhängig von dessen Temperatur gesondert berechnet werden. Während in einer SCR-Anwendung aufgrund von geringen Geschwindigkeiten in der Größenordnung 10 m/s nur geringe radiale Druckgradienten auftreten, kann das

Temperaturfeld in einem Querschnitt der Strömung durchaus Inhomogenitäten aufweisen, die es zu beachten gilt. Zunächst wird daher vereinfachend angenommen, dass der Druck an jeder Stelle der Messebene dem gemessenen Druck entspricht:

$$p(x,y) = p_{\text{mess}} \quad (3.15)$$

Die Temperatur wird an mehreren Positionen in der Messebene gemessen. Bei nur geringfügigen Abweichungen der Messwerte voneinander wird in der gesamten Messebene eine homogene Temperatur angenommen:

$$T(x,y) = \frac{\sum T_{\text{mess}}}{N_{\text{mess}}} \quad (3.16)$$

Dadurch entsteht ein weiterer Rekonstruktionsfehler, dessen Größe nicht nur von der Varianz der Temperaturmesswerte sondern auch vom Mittelwert selbst abhängt, da die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke nicht linear ist.

Kapitel 4

Auswahl und Charakterisierung geeigneter Absorptionsübergänge

Bevor Komponenten wie Laser und optische Elemente für das Spektrometer beschafft werden können, muss klar sein, welche Absorptionslinie zur Messung der Ammoniakkonzentrationen im Abgas herangezogen werden kann. Dabei spielen die Randbedingungen des geplanten Einsatzes am Heißgasprüfstand eine große Rolle, jedoch soll das Spektrometer prinzipiell auch an Abgasprüfständen mit entsprechender Abgaszusammensetzung verwendet werden können. Der erste Abschnitt dieses Kapitels befasst sich daher mit der Auswahl eines geeigneten Absorptionsübergangs auf Basis von spektroskopischen Daten aus HITRAN2012 [89] und HITEMP2010 [90].

4.1 Auswahl des Spektralbereichs und eines speziellen Absorptionsübergangs

Die Randbedingungen der Linienauswahl sind im Wesentlichen aus den Anforderungen an das Spektrometer abzuleiten. Durch den geplanten Einsatz am Heißgasprüfstand ist der Temperaturbereich auf etwa 450 K bis maximal 800 K festgelegt, während kein nennenswerter Überdruck zu erwarten ist. Darüber hinaus müssen fremde Moleküle betrachtet werden, da deren mögliche Absorptionslinien die Linie der Zielspezies überlagern könnten. Insbesondere Wasser und Methan absorbieren aufgrund ihres molekularen Aufbaus in weiten Bereichen im nahen Infrarot. Aber auch CO_2 , CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide werden bei der Linienauswahl berücksichtigt, da sie ebenfalls im Abgas auftreten (vgl. Abbildung 4.1) und im betrachteten Spektralbereich Absorptionslinien aufweisen. Während am Heißgasprüfstand nur der Wassergehalt der genutzten Heißluft sowie das zusätzlich durch Einspritzung von Adblue hinzugefügte Wasser eine Rolle spielen, treten die übrigen Spezies in Abgasanwendungen auf. Zusätzlich muss beachtet werden, dass bei einer In-situ-Messung mit inhomogenen Temperaturverteilungen zu rechnen ist. Eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der Linienstärke macht die Messung weniger fehleranfällig bei inhomogener Temperaturverteilung. Daraus lassen sich drei Anforderungen an den gesuchten Absorptionsübergang ableiten:

- Ausreichender Abstand zu benachbarten Absorptionslinien fremder Moleküle

- Linienstärke im gesamten Temperaturbereich ausreichend groß
- Temperaturabhängigkeit der Linienstärke möglichst klein

Die Linienauswahl gliedert sich demnach in zwei Schritte. Zunächst wird ein geeigneter Spektralbereich ausgewählt, der nicht durch infrarotaktive Hauptspezies überlagert wird und in diesem Bereich wird die Absorption durch alle Abgasspezies, für die Daten in HITRAN2012 [89] vorhanden sind, untersucht. Anschließend wird das Temperaturverhalten der relevanten Spezies genauer betrachtet.

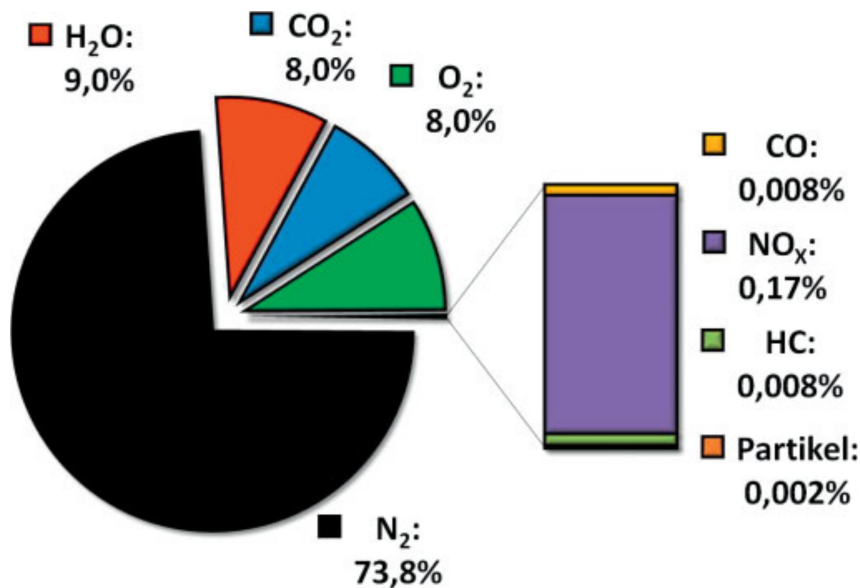


Abbildung 4.1: Die Grafik zeigt eine typische Zusammensetzung des Abgases eines Dieselmotors in Volumenprozent. Der größte Teil, Stickstoff, stammt aus der angesaugten Umgebungsluft, so wie auch der Restsauerstoffgehalt durch magere Verbrennungsbedingungen. Weitere Hauptbestandteile sind die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxid. Die Schadstoffe haben einen geringen Anteil von 0,2 % [24]

Wasser und Kohlendioxid sind im Dieselaabgas Hauptspezies mit jeweils etwa 10 %_V. Der Anteil an Stickoxiden wird in Abbildung 4.1 mit 1700 ppm_V angegeben. Grundsätzlich ist der Anteil durch die möglichst stöchiometrische Dosierung von NH₃ zu NO_x in der selben Größenordnung, wie der der zu detektierenden Ammoniakmoleküle. Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe sind im Dieselaabgas aufgrund des Sauerstoffüberschusses bei der Verbrennung selten. Sie werden in Abbildung 4.1 mit jeweils 80 ppm_V aufgelistet, was jedoch im Bereich der geforderten Nachweisgrenze des Spektrometers von 100 ppm_V liegt und daher berücksichtigt werden muss.

Abbildung 4.2 zeigt eine Linienkarte aller für abgasrelevante Spezies in HITRAN2012 [89] hinterlegten Linien zwischen 1000 nm und 5000 nm. Die Linienstärken sind hier für eine Temperatur von 600 K angegeben. Ammoniak tritt nur an wenigen Stellen aus dem Spektrum der übrigen Spezies hervor. Diese in Frage kommenden Spektralbereiche sind in Abbildung 4.2 als „Suchbereiche“ gekennzeichnet. Das bisher zur Konzentrationsmessung viel genutzte Band bei 1500 nm [16, 57, 59, 111, 119] ist gerade noch sichtbar, sowie auch die Absorptionsbanden bei etwa 2000 nm [56, 120] und 2300 nm [13, 91, 113].

Nur vereinzelt sichtbar sind starke Linien im mittleren Infrarot bei etwa 3000 nm. Es muss nun beachtet werden, *welche* Spezies die Ammoniaklinien an diesen Stellen teilweise überlagern. Da die Linienstärken pro Molekül gelten, geht in diese Abbildung nicht die tatsächliche Konzentration der Fremdmoleküle mit ein. Vielversprechend ist daher nur der Wellenlängenbereich zwischen 2100 nm und 2250 nm. Die Ammoniaklinien überragen die Wasserlinien hier um etwa drei Größenordnungen und werden nur von etwa eine Größenordnung schwächeren Methan- und N₂O-Linien maskiert.

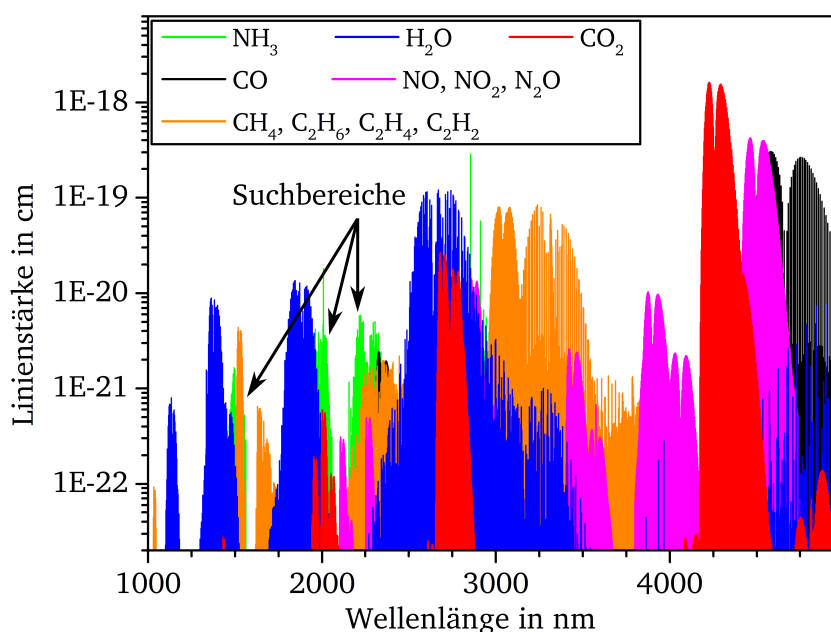


Abbildung 4.2: Die Linienkarte zeigt die Linienstärken aller abgasrelevanter Spezies aus HITRAN2012 bei einer Temperatur von 600 K. Ammoniakabsorptionsbanden werden häufig durch Wasser-, Kohlenstoffdioxid- oder Kohlenwasserstoffbanden überdeckt.

Die weitere Linienauswahl basiert nicht mehr auf den Linienstärken der einzelnen Linien, sondern auf der Simulation der Optischen Dichte für bestimmte Randbedingungen. Auf diese Weise kann auch der Überlappung nah beieinander liegender Linien durch Linienverbreiterung Rechnung getragen werden. Ebenso kann auf diese Weise die jeweilige Molekkonzentration berücksichtigt werden, was geringste Ammoniakkonzentrationen bei hohem Wasser- und CO₂-Anteil simuliert. Der Simulation liegen dabei zunächst die Daten der HITRAN2012-Datenbank [89] zu Grunde. Die getroffenen Annahmen bilden die Randbedingungen eines Einsatzes an einem Abgasprüfstand ab, wobei zunächst nur Hauptspezies neben Ammoniak berücksichtigt werden:

- Temperatur zwischen 450 K und 800 K
- Druck 1 bar
- Absorptionslänge 10 cm (außermittig durch ein Rohr mit Durchmesser 15 cm)
- Wasser- und Kohlendioxidkonzentration 10 %_V
- Ammoniakkonzentration 100 ppm_V (Nachweisgrenze)

Mehrere Simulationen im betrachteten Temperaturbereich mit den Hauptspezies H_2O , CO_2 und der Zielspezies NH_3 zeigen als grundsätzlich geeigneten Absorptionsübergang nur sehr wenige Linien. Die Auswahl fiel auf drei benachbarte NH_3 -Linien bei 2200,5 nm. Durch anschließende Simulation aller in HITRAN2012 verfügbaren Moleküle in einem schmalen Bereich um diese Linien herum kann die Aussage getroffen werden, dass lediglich Wasser und Methan hier signifikante Absorptionslinien aufweisen (d.h. mindestens 0,1 % der Optischen Dichte von 100 ppm_v NH_3). Im Folgenden wird daher das Temperaturverhalten von H_2O , NH_3 und CH_4 näher untersucht.

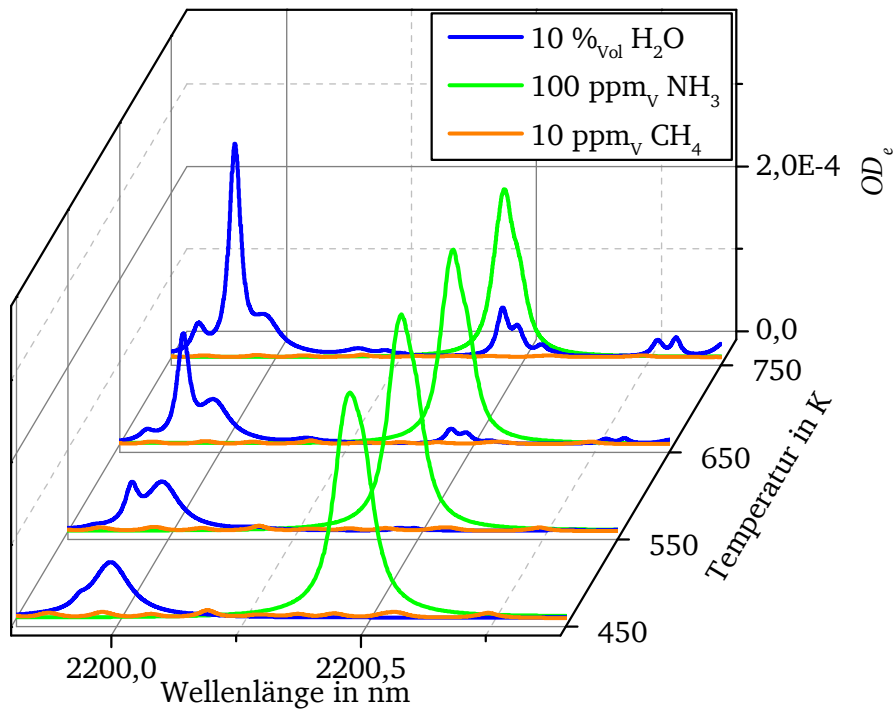


Abbildung 4.3: Die Simulation der Optischen Dichte um das gewählte NH_3 -Linientripel bei 2200,5 nm zeigt, dass die Linienform insgesamt gesehen keine starke Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Die Methan-Absorption ist vernachlässigbar klein. Bei höheren Temperaturen werden jedoch Wasserlinien sichtbar, die sich störend auf die Ammoniak-Konzentrationsbestimmung auswirken können.

In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse der Simulation der Optischen Dichten von H_2O , NH_3 und CH_4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 K und 750 K dargestellt. Die Liniendaten für Wasser sind für diese Darstellung jedoch der HITRAN2010-Datenbank [90] entnommen, da hierin auch Linien gelistet werden, die bei Raumtemperatur verschwindend klein sind. Aufgrund ihres Temperaturverhaltens könnten solche Linien jedoch im zu untersuchenden Temperaturbereich sichtbar werden.

Die drei NH_3 -Linien liegen innerhalb von $0,1 \text{ cm}^{-1}$, sodass die Linienformen sich bei Umgebungsdruck durch Linienverbreiterung überdecken und somit als eine Absorptionslinie bei 2200,5 nm erscheinen. In Abbildung 4.3 wird außerdem deutlich, dass die resultierende Linienform aufgrund der Überlagerung von Linien unterschiedlichen Temperaturverhaltens insgesamt gesehen keine starke Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Das Tempera-

turverhalten aller drei Linienstärken kann in Abbildung 4.4 nachvollzogen werden. Dabei liegt das Maximum der gemeinsamen Optischen Dichte pro Molekül bei 510 K. Die stärkste Änderung der resultierenden Optischen Dichte findet man bei 800 K, wo sie 0,13 %/K beträgt. Die Temperaturabhängigkeit der überlagerten Linienform ist somit im gesamten Messbereich sehr gering.

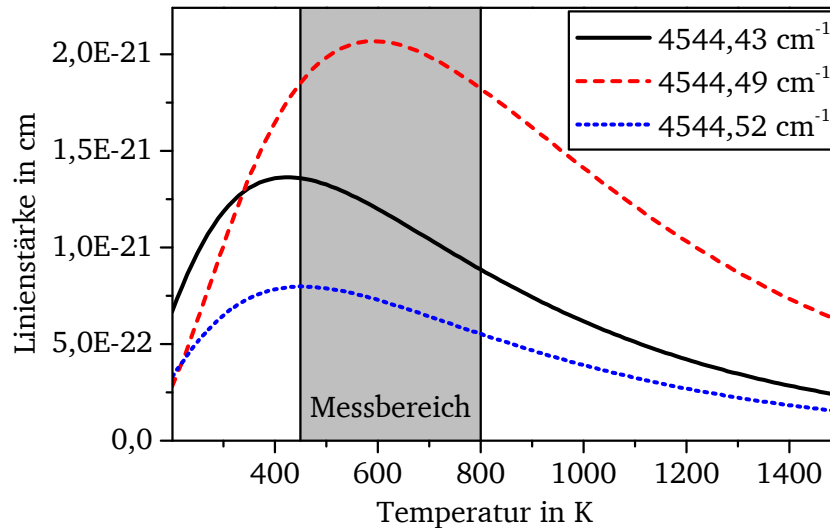


Abbildung 4.4: Die Linienstärken der Absorptionslinien ändern sich abhängig von der Temperatur, wie hier dargestellt. Die äußeren Linien weisen bei 450 K bereits einen fallenden Verlauf, während die mittlere Linie noch bis etwa 600 K stärker wird [90]. Dieses gegensätzliche Verhalten führt bei Überlagerung der Absorptionslinien insgesamt zu einem sehr temperaturinsensitiven Verhalten der resultierenden Linienform.

Betrachtet man die Separation von Absorptionslinien anderer Spezies, so ist der Abstand zu benachbarten Wasserlinien bei 550 K noch sehr gut; ab 650 K werden jedoch Wasserlinien sichtbar, die sich störend auf die Ammoniak-Konzentrationsbestimmung auswirken können. Die Absorption durch Methan ist im gesamten Temperaturbereich vernachlässigbar klein. Daher kann als kritischer Fall die größtmögliche Temperatur von 800 K detaillierter betrachtet werden.

Abbildung 4.5 zeigt die Simulationsergebnisse bei der Temperatur von 800 K noch einmal in einem kleineren Ausschnitt. Es wird deutlich, dass eine Ammoniakkonzentrationsmessung bei einem Wassergehalt von 10 %_V bei hohen Temperaturen keine genauen Ergebnisse liefern kann, wenn der Einfluss des Wassers nicht berücksichtigt wird. Eine Strategie, die bereits in [54] zur isotopenaufgelösten Messung von Wasserkonzentrationen erfolgreich zum Einsatz kam, ist die Subtraktion der störenden Fremdabsorption von der Gesamtabsorption im Bereich der Ziellinie. Dazu muss die Konzentration der störenden Spezies bekannt sein, um den Verlauf der Optischen Dichte vorausberechnen zu können. Eine Messung der Wasserkonzentration ist im vorliegenden Fall ebenso möglich. Dazu geeignet sind die Absorptionslinien bei 2200,8 nm und 2199,9 nm, da diese nicht selbst wieder von Ammoniak gestört werden. Insbesondere bei 2199,9 nm liegt eine ausreichende Linienstärke zur Konzentrationsbestimmung vor. Außerdem liegen beide Wellenlängen so nah an den NH₃-Ziellinien, dass sie noch im Abstimmbereich eines Diodenlasers liegen und

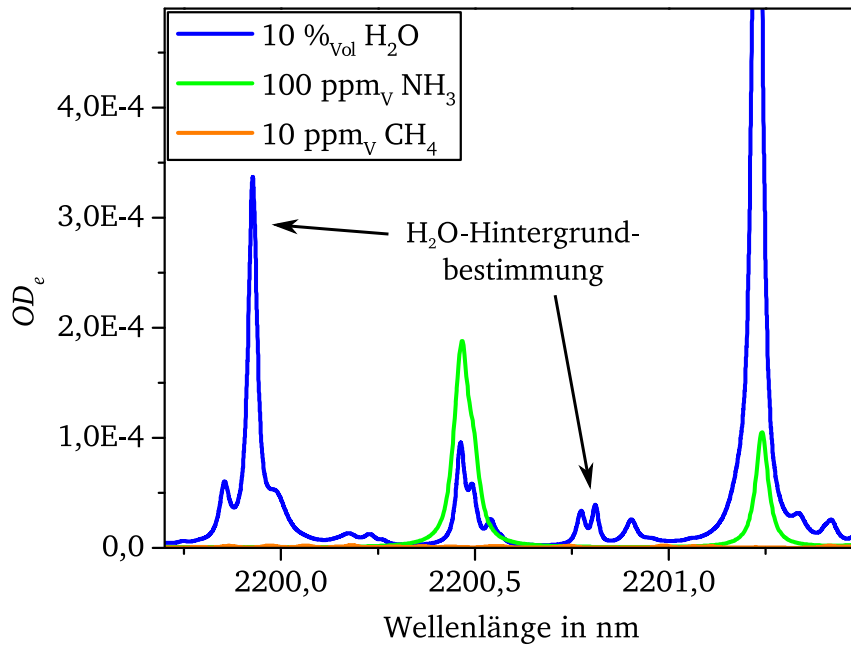


Abbildung 4.5: Die Optische Dichte von 10 %_V H₂O, 100 ppm_V NH₃ und 10 ppm_V CH₄ bei 800 K zeigt, welche Linien die NH₃-Konzentrationsbestimmung stören. Dieser Einfluss kann in der Auswertung berücksichtigt werden, wenn die H₂O-Linien bei 2199,9 nm oder 2200,8 nm dazu genutzt werden, um die Wasserkonzentration zu bestimmen. Durch Verknüpfung mit den H₂O-Linien bei 2200,5 nm kann eine Modellfunktion bestimmt werden und dadurch die störende Absorption subtrahiert werden.

somit kein zusätzlicher Aufwand nötig ist, um die Messdaten aufzunehmen. Bei Temperaturen unter 650 K oder bei niedrigen Wasserkonzentrationen kann auf diese aufwendige Auswertung verzichtet werden.

Die Auswahl des Absorptionsübergangs ist damit abgeschlossen. In Tabelle 4.1 werden alle in HITRAN2012 verfügbaren und relevanten Daten für die drei Absorptionslinien aufgelistet. Die nötigen Parameter zur Vorausberechnung von Linienformprofilen bei der Konzentrationsbestimmung von Ammoniak in Luft sind damit gegeben. Eine weitergehende Literaturrecherche brachte keine zusätzlichen oder genaueren Daten hervor. Neueste Veröffentlichungen geben Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten von Ammoniak mit H₂, He und CO₂ an [123]. Aufgrund der möglichen Verwendung des Spektrometers an einem Abgasprüfstand werden die Werte für den Stoßpartner CO₂ in Tabelle 4.1 zusätzlich aufgeführt. Sämtliche Unsicherheiten sind jedoch auffallend groß und beeinträchtigen somit auch die Zuverlässigkeit einer Konzentrationsmessung. Auf diesen Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

4.2 Analyse der vorhandenen Liniendaten

Die Berechnung von Konzentrationen mit der TDLAS beruht wie in Abschnitt 3.3 beschrieben darauf, dass je ein Voigt-Linienprofil pro Absorptionslinie gleichzeitig mit dem

Tabelle 4.1: Relevante Liniendaten des NH_3 -Absorptionstripels bei $2200,5 \text{ nm} = 4544,5 \text{ cm}^{-1}$ nach HITRAN2012 [89]. Angegeben sind die Mittenfrequenz des Absorptionsübergangs als Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$, die Linienstärke S , die Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ sowie der Temperaturkoeffizient ϑ_{air} . Ein Druckshift d wird in der Datenbank für diese Linien nicht angegeben. Ist für die Unsicherheiten kein Zahlenwert angegeben, sind die Parameter „geschätzt“. Die Werte gelten jeweils für die HITRAN-Referenztemperatur von 296 K. Zusätzlich sind Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{CO}_2}$ und Temperaturkoeffizienten ϑ_{CO_2} für die Wechselwirkung von Ammoniak mit Kohlenstoffdioxid aufgelistet.

Linie	1	2	3
$\tilde{\nu}_c$ in cm^{-1}	4544,430	4544,489	4544,524
$\Delta\tilde{\nu}_c$	< 0,001	< 0,01	< 0,001
S in $10^{-22} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$	11,71	9,786	6,396
ΔS	< 20 %	≥ 20 %	< 20 %
$\hat{\gamma}_{\text{self}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,916	1,086	0,676
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{self}}$	-	-	-
$\hat{\gamma}_{\text{air}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,1582	0,1794	0,1324
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{air}}$	-	-	-
ϑ_{air} in —	0,73	0,95	0,62
$\Delta\vartheta_{\text{air}}$	-	-	-
$\hat{\gamma}_{\text{CO}_2}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,2484	0,2912	0,2026
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{CO}_2}$	< 20 %	≥ 20 %	≥ 20 %
ϑ_{CO_2} in —	0,77	0,77	0,77
$\Delta\vartheta_{\text{CO}_2}$	≥ 20 %	≥ 20 %	≥ 20 %

Polynom für die Basislinie $Tr \cdot I_0$ an die aufbereiteten Messdaten angepasst wird. In Prozessumgebungen treten üblicherweise stark verrauschte Daten mit geringem SNR auf. Überlässt man dem Algorithmus die Minimierung des Residuums ohne Einschränkung der Randbedingungen, führt dies zu großen Schwankungen in der errechneten Konzentration bis hin zu instabilem Verhalten, bei dem die freien Parameter unphysikalische Werte annehmen. Eine Möglichkeit, die Freiheitsgrade des Anpassungs-Algorithmus zu verringern, ist die Berechnung einiger spektroskopischer Parameter auf Basis von Temperatur und Druck im Messvolumen. Durch genaue Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften des Absorbers führt dies zu wesentlich stabileren Ergebnissen und auch zu einer schnelleren Auswertung der Messdaten, da weniger freie Parameter iterativ bestimmt werden müssen. Wie in Tabelle 4.1 ersichtlich wird, sind die verfügbaren Liniendaten für die drei ausgewählten Absorptionslinien jedoch mit relativ großen Unsicherheiten hinterlegt.

Die Linienstärken sind beispielsweise nicht besser als mit 10 % Unsicherheit bekannt, die bei höheren Temperaturen dominierende zentrale Linie ist sogar mit mehr als 20 % Unsicherheit belegt. Unsicherheiten für die die Linienform bestimmenden Koeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$, $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ und ϑ_{air} sind nicht explizit angegeben, sondern die Werte werden als „geschätzt“ klassifiziert. Einer möglichen Anwendung des Spektrometers an einem Abgasprüfstand lägen zusätzlich die ebenfalls mit rund 20 % Unsicherheit angegebenen Liniendaten für

die Wechselwirkung mit Kohlenstoffdioxid zu Grunde. Da die Linienstärke $S(T)$ direkt reziprok in die Berechnung der Konzentration einfließt (vgl. Gleichung 2.43), muss auch die Unsicherheit der Konzentrationsberechnung dieses Spektrometers bei Verwendung der HITRAN-Liniendaten in der selben Höhe angenommen werden. Die linienformbestimmenden Parameter führen durch Abweichungen vom wahren Wert zusätzlich zu Fehlern, wenn die Formfunktionen aufgrund zu geringen SNRs nicht vollständig an die aufgenommenen Messdaten angepasst, sondern modellbasiert berechnet werden. Ebenso ist durch die Überlagerung der drei Linien aufgrund ihrer spektralen Nähe zueinander die Kenntnis ihrer jeweiligen Position wichtig, um die resultierende Formfunktion genau bestimmen zu können. Kleine Abweichungen führen auch hier zu einer fehlerhaften Formfunktion der Einhüllenden. Insgesamt betrachtet ist die Unsicherheit des Spektrometers allein aufgrund der Verwendung der HITRAN-Liniendaten also mindestens 20 % vom Messwert.

Solch relativ hohe Unsicherheiten können verschiedene Ursachen haben, die im Folgenden aufgeklärt werden sollen. Die in Datenbanken hinterlegten Liniendaten beruhen meist auf quantenmechanischen Simulationsrechnungen oder auf breitbandigen Messungen. Selten werden einzelne Absorptionsübergänge eingehend untersucht. Im vorliegenden Fall des NH_3 -Triplets wurden die Linienpositionen $\tilde{\nu}_c$ mit einem FTIR-Spektrometer bestimmt [113] und die Linienstärken wurden simuliert [26, 52, 126]. Die Luftverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ gehen auf eine Polynomfunktion mit den Quantenzahlen der spektroskopischen Übergänge zurück, die auf Basis von Messungen der Verbreiterung im Wellenlängenbereich um 1000 cm^{-1} aufgestellt wurde [73]. Für die Selbstverbreiterung $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und den Temperaturkoeffizienten ϑ_{air} wurden ebenfalls empirisch ermittelte Formeln aufgestellt [9] und diese mit Experimenten im ν_1 -Band von NH_3 zwischen 3330 cm^{-1} und 3415 cm^{-1} verglichen [83]. Für die Fremdverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{CO}_2}$ wurde auf Basis von Messungen zwischen 1470 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} [4] eine Polynomfunktion aufgestellt und auf weitere Spektralbereiche extrapoliert [123]. Als Temperaturkoeffizient ϑ_{CO_2} dient der Mittelwert aller verfügbaren ϑ_{air} aus HITRAN2012 [123].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Parameter der gewählten Absorptionslinien bei $2200,5\text{ nm}$, abgesehen von der Linienposition $\tilde{\nu}_c$, aus Simulationen und empirischen Beobachtungen stammen, die nicht in dem gewählten Spektralbereich messtechnisch validiert wurden. Die entsprechend großen Unsicherheiten aus Tabelle 4.1 erfordern eine möglichst genaue experimentelle Untersuchung, um die Gesamtunsicherheit des Spektrometers zu verbessern. Die genaue Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften der drei gewählten Übergänge wird im folgenden Abschnitt 4.3 beschrieben.

4.3 Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften von Ammoniak

Betrachtet man die Datenlage der gewählten Absorptionslinien, ist zu erwarten, dass eine genaue Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften des Linientriplets die gegebenen Unsicherheiten signifikant reduzieren kann, wovon auch die Gesamtunsicherheit des Spektrometers in erheblichem Maße profitiert. Dazu ist es nötig, eine Umgebung zu schaffen,

in der kontrollierte Bedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Molekülkomposition herrschen und die die Randbedingungen des eigentlichen Einsatzgebietes des Spektrometers möglichst vollständig abbilden kann. In den folgenden Kapiteln wird der Aufbau einer Absorptionsmesszelle zu diesem Zweck sowie die Ergebnisse der durchgeführten Linien-
datenuntersuchung beschrieben.

4.3.1 Aufbau der Absorptions-Messzelle

Zunächst muss eine Messtechnik gewählt werden, um die Absorptionslinien zu vermessen. Eine hohe spektrale Auflösung ist dabei von größter Wichtigkeit, während die zeitliche Auflösung im Gegensatz zu Messungen im industriellen Umfeld in den Hintergrund tritt, da die zu vermessenden Randbedingung möglichst lange konstant gehalten werden. Mit dem Aufbau des Spektrometers liegt bereits die erforderliche Ausrüstung vor, um die Ziellinien bei 2200,5 nm zu vermessen. Die gesuchten Parameter werden deshalb mit dem DFB-Diodenlaser im Rahmen von TDLAS-Messungen bestimmt.

Spektroskopische Untersuchungen werden üblicherweise in sogenannten Absorptionszellen durchgeführt. Diese ermöglichen eine sehr genaue Kontrolle von Temperatur und Druck, sodass sich der Zustand dem thermodynamischen Gleichgewicht nähern kann. Durch ihre Dichtigkeit ist eine Verunreinigung des zu untersuchenden Gemisches weitgehend ausgeschlossen. Außerdem bieten sie optischen Zugang zur Probe und Vorrichtungen zur Zuführung verschiedener Gase. Absorptionszellen sind in vielen Varianten am Markt erhältlich, jedoch können selbst entworfene Zellen meist besser auf die jeweiligen Bedingungen angepasst werden. Da die nachfolgend erläuterten Randbedingung nur schwer mit handelsüblichen Messzellen abgedeckt werden können, wird eine Eigenkonstruktion verwendet.

Das Ziel dieser Untersuchung ist eine genauere Bestimmung bzw. Validierung der Linienpositionen $\tilde{\nu}_c$, der Linienstärken S , der Stoßverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ sowie der Temperaturkoeffizienten n_{air} aller drei Ziellinien. Die Linienstärke und die Selbstverbreiterung werden in 100 %_V-iger Ammoniakatmosphäre bestimmt, um den Einfluss anderer Moleküle auszuschließen. Um die Ziellinien getrennt voneinander betrachten zu können, muss der Absolutdruck in der Zelle jedoch verringert werden. In Abbildung 4.6 wird deutlich, dass eine getrennte Betrachtung der einzelnen Spektrallinien erst ab Drücken unter 50 mbar möglich ist. Je niedriger jedoch der Druck gewählt wird, desto weniger überlagern sich die Formfunktionen und der Auswertalgorithmus kann jede Linie einzeln sehr gut anpassen. Demnach muss die Absorptionszelle vakuumtauglich und alle verwendeten Materialien selbstverständlich ammoniakverträglich sein. Die Luftverbreiterung wird in einer Mischung von 1 %_V Ammoniak in synthetischer Luft (79 %_V N₂, 21 %_V O₂) gemessen, während verschiedene Partialdrücke eingestellt werden. Um die Untersuchungen im für diese Arbeit relevanten Druckbereich um 1 bar und im Hinblick auf zukünftige SCR-Anwendungen auch im Überdruck durchführen zu können, muss die Zelle außerdem einem solchen Überdruck bis einige wenige bar standhalten. Zuletzt muss zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten die Zelle kontrolliert aufgeheizt werden können, möglichst bis zur Höchsttemperatur der späteren Messaufgabe von 800 K.

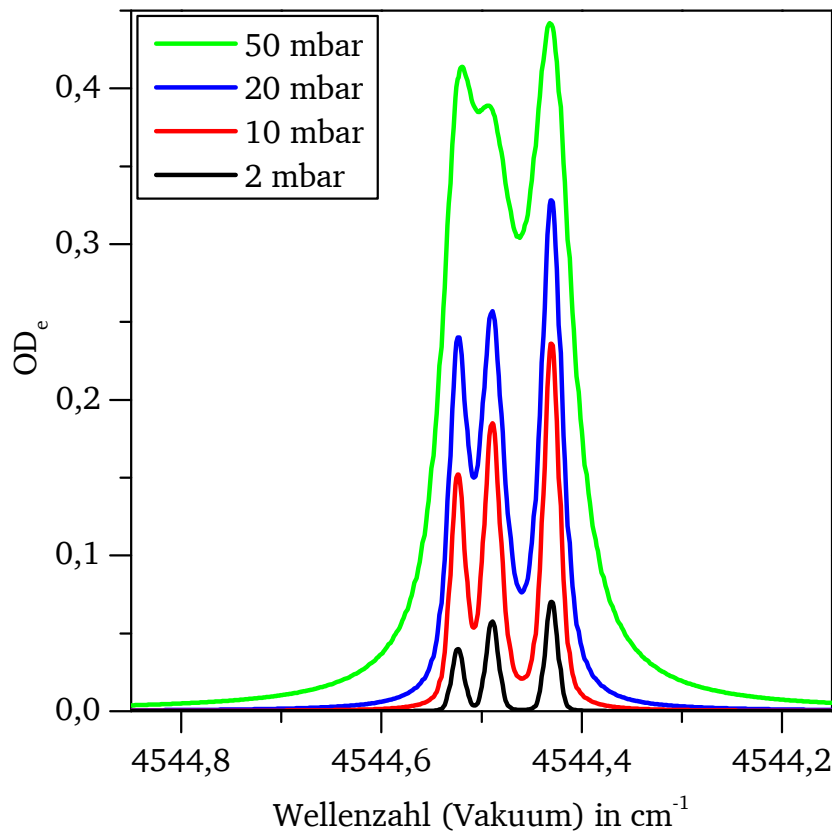


Abbildung 4.6: Simuliertes NH₃-Absorptionsspektrum im Unterdruck bei 296 K für eine Absorptionslänge von 200 mm und 100%_V NH₃. Die Simulation basiert auf HITRAN2012-Liniendaten [89] und zeigt die Separierung der Absorptionslinien unterhalb von Absolutdrücken von 50 mbar.

In Anbetracht dieser Vorgaben ist die genutzte Absorptionszelle auf Basis des in der Vakuumtechnik verbreiteten CF-Systems aufgebaut. In Abbildung 4.7 ist die Messzelle im Längsschnitt dargestellt. Das Messvolumen wird von zwei Standard CF-Rohrabschnitten gebildet und die Stirnflächen werden mit Blindflanschen verschlossen. Als Material kommt der austenitische CrNiMo-Stahl der Werkstoffnummer 1.4404 zu Anwendung, der eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aufweist. Die Kupferdichtscheiben sind versilbert, um Korrosion mit heißem Ammoniakgas zu vermeiden. Sämtliche Zugänge werden als eingeschweißte Klemmringverschrauber für Rohrdurchmesser von 6 mm ausgeführt. Dabei sind die vier entlang des Lichtstrahls angeordneten Mantelthermoelemente vom Typ K mit einem Durchmesser von 0,5 mm in Blindstopfen für diese Klemmringverschraubungen mit Silberlot hartverlötet. Als optische Zugänge werden Faserdurchführungen vor Fenstern bevorzugt, weil insbesondere gekeilte Fenster schwierig abzudichten sind. Dabei wird auf der Laserseite eine Single-Mode-Faser mit Kollimationslinse verwendet, während auf der gegenüberliegenden Seite eine Multi-Mode-Faser vom Typ FG910LEC mit Kerndurchmesser 910 μm und $NA = 0,22$ das Licht sammelt und bis zur Photodiode führt. Auf beiden Seiten sind die Fasern im Inneren von 6 mm-Edelstahlrohren verlegt, welche außerhalb der Messzelle mit Zweikomponentenharz vom Typ EPO-TEK 353ND gefüllt sind. Dieser Hochtemperatur-Epoxy hält Temperaturen von mindestens 300 °C aus und erfüllt

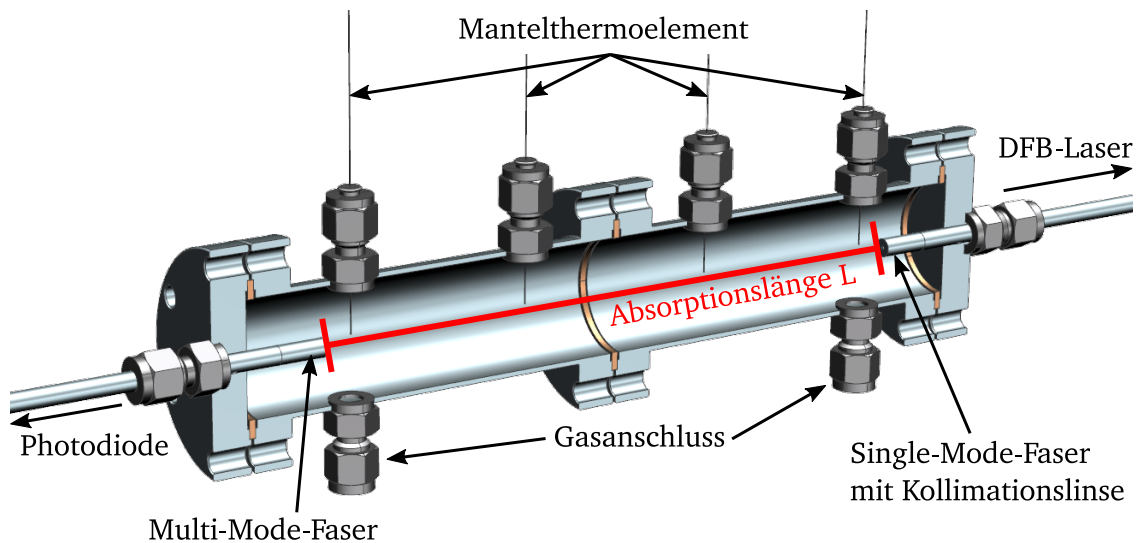


Abbildung 4.7: In diesem Längsschnitt durch die Absorptionszelle werden die Gasanschlüsse und die optischen Zugänge durch Faserdurchführungen dargestellt. Weiter erkennt man die Positionen der Thermoelemente, die sich entlang des Laserstrahls in einem gleichmäßigen Abstand von 60 mm befinden.

laut Produktspezifikation die strengen Anforderungen der NASA bezüglich des Vakuum-Ausgastests ASTM E595 [2]. Die Glasfasern sind innerhalb des Rohres von Kunststoffbestandteilen wie dem Buffer befreit, damit die Klebung zwischen Glasfaser und Metallrohr vollständig abdichtet. Somit sind sämtliche Komponenten der Zelle, die mit dem Messgas in Berührung kommen aus Edelstahl, Glas, Silber oder Epoxy und damit auch bei hohen Temperaturen ammoniakbeständig. Die Dichtungen sind, abgesehen von der sich außerhalb der Zelle befindlichen Faserklebung, metallisch dichtend und daher hitzebeständig. Dabei sind die CF-Komponenten bis 450 °C und die Klemmringverschraubungen bis 426 °C zugelassen. Die maximale Zellentemperatur beträgt demnach 700 K, was etwas weniger als gefordert ist. Dieser Nachteil wird jedoch in Kauf genommen, da der Nutzen einer Messung bei bis zu 800 K nicht den für das Erreichen dieser Maximaltemperatur nötigen Aufwand rechtfertigt. Der zulässige Höchstdruck kann nicht definitiv angegeben werden, da die CF-Komponenten nicht für Überdruck spezifiziert sind und die Faserdurchführungen selbst angefertigte Einzelstücke sind. Die Kammer wurde jedoch schadlos mit bis zu 5 bar getestet.

Zum Betrieb der Messzelle ist auch der Aufbau einer Infrastruktur wichtig, um möglichst präzise Mischungen der Gase vornehmen zu können und um Temperatur und Druck einstellen zu können. Die dazu verwendeten Komponenten und ihre Anordnung finden sich in Abbildung 4.8. Die Messzelle wurde mit einem elektrischen Heizband gleichmäßig umwickelt. Durch ein zusätzliches Thermoelement auf der Oberfläche der Zelle kann die Oberflächentemperatur auf beliebige Werte bis zur erlaubten Höchsttemperatur des Heizbandes von 450 °C eingeregelt werden. Dazu wurde ein PID-Regler Typ RT5-14 der Firma Pohltechnic verwendet, da übliche Zweipunktregler nicht die erforderliche Stabilität der Regelgröße bieten können. Als thermische Isolierung zur Umgebung dient Mineralwolle. Auslassseitig befinden sich zwei Absolutdrucksensoren mit unterschiedlichen

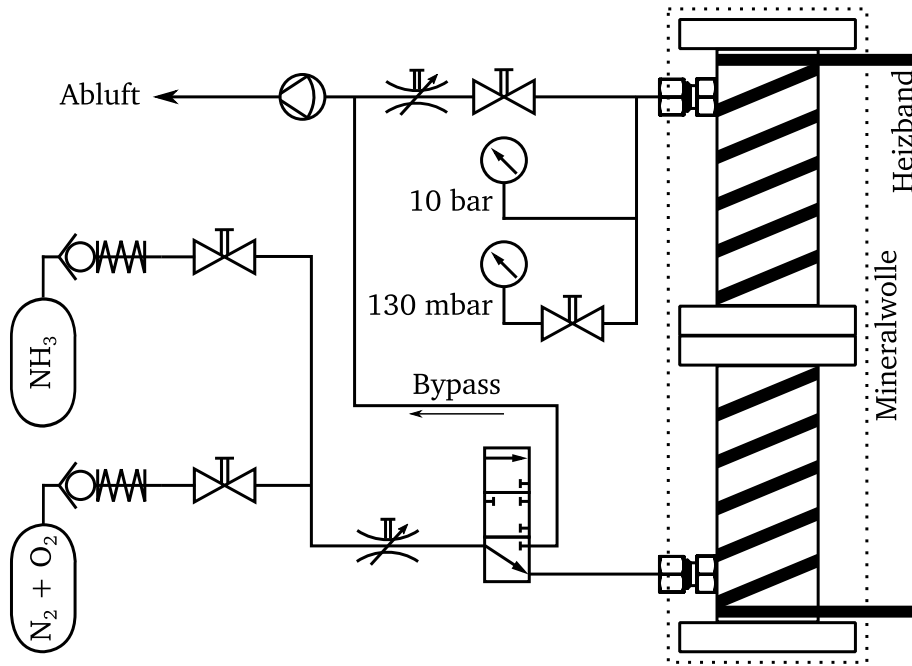


Abbildung 4.8: In dieser Ansicht sieht man den schematischen Versuchsaufbau der Absorptionszelle mit angeschlossener Infrastruktur zur Befüllung, Beheizung, Druckmessung und Vakuumerzeugung.

Messbereichen: ein piezoresistiver Drucktransmitter Typ 35 X HTC von Keller mit einem Messbereich bis 10 bar sowie ein kapazitiver Druckaufnehmer Typ CERAVAC CTR 100 N von Oerlikon Leybold Vacuum mit einem Messbereich bis 100 torr = 133,322 mbar, der mit einem Kugelhahn vor Überdruck geschützt werden kann. Die Kammer kann auslassseitig mit einem Kugelhahn und einlassseitig mit einem 3/3-Wege-Kugelhahn verschlossen werden. Mit je einem Nadelventil kann die Durchflussrate gesteuert werden. Um den erforderlichen Unterdruck zu erzeugen, wird eine dreistufige Membranpumpe Typ MPC 105 T von ILMVAC verwendet, die einen Enddruck < 2 mbar erreichen kann. Die Befüllung der Messzelle erfolgt aus Gasflaschen. Bei der Auswahl der Gase wurde auf hohe Reinheit der Stoffe geachtet. So ist das Ammoniak zu 99,9990 %_V rein und die synthetische Luft als Mischung aus N_2 und O_2 ist zu 99,99990 %_V rein und hat einen Sauerstoffanteil von $20,9 \pm 0,2$ %_V. Die Verunreinigungen in den Gasen sind gegenüber anderen Unsicherheiten bei der Charakterisierung verschwindend gering, weshalb im Folgenden von 100 %_V Reinheit ausgegangen wird.

4.3.2 Versuchsvorbereitung

Vor der Versuchsdurchführung wird die Dichtigkeit der Messzelle bestimmt, da eine Leckage bei Unterdruck die Unsicherheit bezüglich der sich in der Messzelle befindlichen Molekülkonzentration erhöht. Die Messzelle wird zuvor bei 280 °C für 30 min ausgeheizt, um adsorbierte Moleküle von der Behälterwand zu lösen, die später im Vakuum kontinuierlich desorbieren würden und so ein virtuelles Leck darstellen. Während des Ausheizvorgangs wird mit synthetischer Luft gespült. Anschließend wird die Messzelle verschlossen und der

Druckanstieg beobachtet. Diese Dichtigkeitsmessung wird nach der Messung der Linienparameter wiederholt, um eine Veränderung während der Messungen auszuschließen. Wie in Abbildung 4.9 dargestellt, ändert sich die Druckanstiegsrate kaum und auch rechnerisch liegen die Werte für die Leckage mit $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s}$ und $0,98 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s}$ nah beieinander. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Leckage während der Messungen annähernd konstant ist. Absolut betrachtet bewirkt diese Leckagerate bei dem gegebenen Zellenvolumen von 0,35 l einen Druckanstieg von etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar/s} = 0,011 \text{ mbar/h}$.

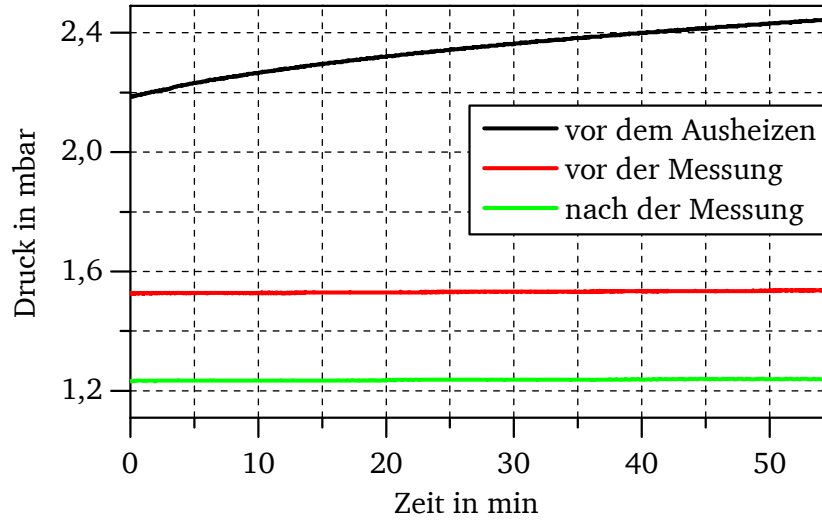


Abbildung 4.9: Verlauf des Absolutdrucks in der Messzelle bei Minimaldruck und Raumtemperatur. Dargestellt sind die Verläufe vor dem Ausheizen, nach dem Ausheizen und nach Abschluss der Liniendatenvermessung. Zu erkennen ist die virtuelle Leckage durch Desorption vor dem Ausheizen am exponentiellen Verlauf der Kurve. Die Leckrate für die Zelle wurde anhand der Steigung der linearen Verläufe nach dem Ausheizen bestimmt zu $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s}$ vor den Messungen und $0,98 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s}$ nach den Messungen.

Da die Versuche mit der TDLAS durchgeführt werden, ist auch eine genaue Kenntnis der Absorptionslänge wichtig für die Genauigkeit der späteren Messungen. Da die axiale Position der optischen Zugänge erst durch das Montieren der Klemmringverschraubungen fixiert wird und zusätzliche Unsicherheiten durch das Maß der Verformung der Kupferdichtungen bestehen, wird die Absorptionslänge nach dem Zusammenbau spektroskopisch bestimmt. Nach Umstellen der Gleichung 2.43 nach L erhält man:

$$L = \frac{k_B T A_\Phi}{p \chi S(T)} \quad (4.1)$$

Zur Längenbestimmung befindet sich zu 99,9 %_V reines CO₂ bei 500 mbar und 294 K in der Kammer. Das TDLAS-Signal wird mit 139,8 Hz moduliert. Dabei wird die P16e-Linie von CO₂ bei 1609,1 nm abgetastet. Der Linienform werden zur Auswertung die Daten von 32 weiteren CO₂-Linien hinzugefügt, um das gesamte Spektrum relevanter Absorptionslinien in diesem Wellenlängenbereich im Modell berücksichtigen zu können.

Um die unbekannte Absorptionslänge bestimmen zu können, wird die Linienfläche A_Φ der Ziellinie aus dem Voigt-Fit extrahiert: sie beträgt $3,961 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Die temperaturabhängige Linienstärke $S(T)$ wird nach Gleichung 2.26 errechnet zu $1,608 \cdot 10^{-23} \text{ cm}$.

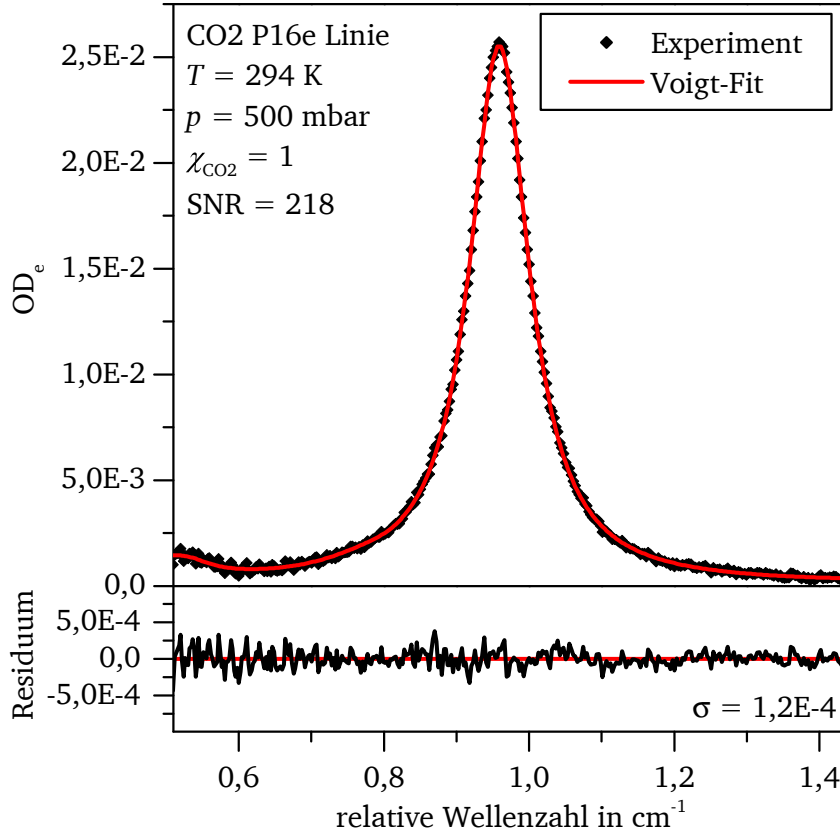


Abbildung 4.10: Messung der CO₂ P16e-Absorptionslinie in 100%_V CO₂ bei 500 mbar und 294 K. Dem Voigt-Linienmodell liegen die Daten von insgesamt 33 CO₂-Absorptionslinien zu Grunde. Die Abbildung zeigt 500-fach gemittelte Messdaten, was einer Messdauer von ca. 3,6 s entspricht.

Entsprechend sind alle Parameter bekannt und die Absorptionslänge errechnet sich zu $L = 200$ mm. Die Unsicherheit dieser Längenbestimmung ergibt sich aus den Unsicherheiten der einzelnen Parameter in Gleichung 4.1 nach der Methode der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta L = \left[\left(\frac{\partial L}{\partial k_B} \Delta k_B \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial A_\Phi} \Delta A_\Phi \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial p} \Delta p \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial \chi} \Delta \chi \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial S} \Delta S \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Die absolute Unsicherheit der Boltzmann-Konstante beträgt $\Delta k_B = 2 \cdot 10^{-29} \text{ J K}^{-1}$ [68], die Unsicherheit der Druckmessung ist laut Kalibrierzertifikat des Drucksensors 0,02%FS also $\Delta p = 2$ mbar, die Unsicherheit der Konzentration ist $\Delta \chi = 0,001$, da die Reinheit des Gases mit $\chi_{\text{CO}_2} = 0,999$ gegeben ist und die Unsicherheit der Linienstärke der P16e-Linie ist mit $< 2\%$ von $1,599 \cdot 10^{-23} \text{ cm}$ angegeben [89], also gilt $\Delta S = 3,2 \cdot 10^{-27} \text{ m}$. Die Thermoelemente wurden mit einem auf 0,3 K genau kalibrierten Pt100-Widerstandsthermometer verglichen und zeigten bei 10 °C und 35 °C eine Abwei-

chung von nie mehr als 0,1 K. Da jedoch nicht genau bei 294 K kalibriert wurde, wird die Unsicherheit zu $\Delta T = 0,5$ K angenommen. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Linienfläche ist etwas komplexer zu analysieren. Als Schätzwert wird hier die vierfache Standardabweichung aller Messwerte verwendet: $\Delta A_\phi = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

Einsetzen der Werte in Gleichung 4.2 ergibt für die Länge $L = 200,0(41)$ mm. Es fällt auf, dass die relative Unsicherheit von 2,05 % beinahe ausschließlich durch die Unsicherheit der Linienstärke der Referenzlinie bestimmt wird. Eine genauer bekannte Linienstärke der Referenzlinie würde die Genauigkeit der Längenbestimmung und demnach der gesamten spektroskopischen Charakterisierung verbessern.

4.3.3 Bestimmung der Linienstärken

Die Linienstärke S beschreibt das Maß der Absorption durch Moleküle quantitativ. Daher ist zur Bestimmung dieser quantitativen Parameter für die Ziellinien eine möglichst sorgfältige Durchführung der Messung und Auswertung wichtig. Gemäß der vorausgegangenen Simulationen findet die Linienstärkenbestimmung bei niedrigem Druck statt, um die drei Ziellinien einzeln betrachten zu können (vgl. Abbildung 4.6). Mit dem beschriebenen Aufbau kann ein Enddruck von 2 mbar erreicht werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Referenzdaten aus HITRAN2012 [89] wird die Linienstärkenbestimmung bei $T = 296$ K durchgeführt. Bevor die Kammer mit Ammoniak befüllt wird, werden die Leitungen mit Ammoniak gespült, damit keine Reste anderer Stoffe in den Leitungen verbleiben. Dann wird die Messzelle mehrfach mit Ammoniak durchspült und entleert. Anschließend werden die Ventile verschlossen und auf den Zieldruck von 2 mbar abgepumpt. Die Messung findet über einen Zeitraum von mehr als 16 Minuten statt, die Modulationsfrequenz des Lasers liegt bei 39,8 Hz. Um die Homogenität und Stabilität der Zelle über die Messung bewerten zu können, werden in Abbildung 4.11 die Verläufe der Messwerte der vier Thermoelemente und des genutzten Drucksensors CERAVAC CTR 100 N gezeigt.

Man erkennt am Verlauf der Temperaturen, dass die Zelle über die gesamte Messzeit eine konstante Temperatur hat und die Temperatur entlang des Laserstrahls homogen ist. Alle Verläufe liegen im Intervall von $296 \pm 0,2$ K, während der Mittelwert aller Messungen 296,00(3) K beträgt. Der Druckverlauf zeigt einen exponentiellen Anstieg um etwa 0,015 mbar. Da die Leckage nur 0,011 mbar/h beträgt, hätte diese nur einen Anstieg um etwa 0,003 mbar bewirkt. Außerdem ist der exponentielle Verlauf ein weiterer Hinweis darauf, dass hier hauptsächlich Ammoniak von den Wänden desorbiert, das zuvor während der Spülvorgänge dort adsorbierte. Dem Zeitverlauf der Messdaten wurden zur Überprüfung und Veranschaulichung eine asymptotische Funktion der Form $p = a - bc^t$ angepasst. Der stufige Verlauf ist durch die begrenzte A/D-Wandlung im Sensor selbst erklärbar. Dieser hat zwar einen analogen Signalausgang, das Signal wird jedoch durch eine vorgelagerte Signalverarbeitung erst erzeugt. Die Ausgabeauflösung des Sensors liegt daher etwa bei $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, oder rechnerisch knapp der 2^{16} -te Teil des gesamten Messbereichs. Eine interne Auflösung von 16-bit wird als realistisch angesehen. Da der Druckanstieg also hauptsächlich durch Ammoniakmoleküle selbst hervorgerufen wird, ist die Unsicherheit der Konzentration χ_{NH_3} durch Leckage über die gesamte Zeit des Versuchs inkl. Vorbereitung von ca. 30 min mit etwa 0,3 % anzunehmen.

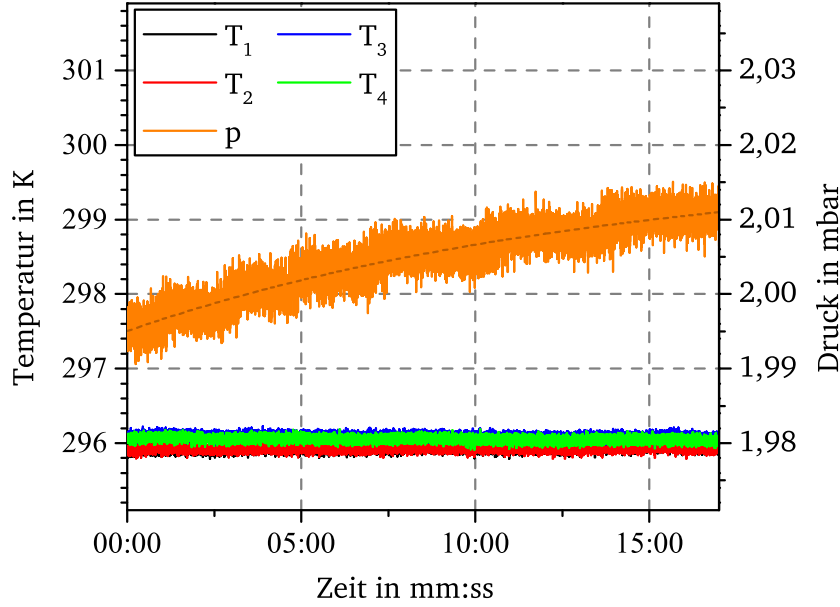


Abbildung 4.11: Verlauf von Temperaturen und Druck in der Messzelle während der Linienstärkenmessung. Alle Temperaturverläufe liegen im Intervall von $296 \pm 0,2$ K, während der Mittelwert aller Messungen $296,00(3)$ K beträgt. Der Druckverlauf zeigt einen exponentiellen Anstieg um etwa $0,015$ mbar, der unter Berücksichtigung der Leckage von $0,011$ mbar/h zu 80 % von desorbierendem Ammoniak stammt.

Die experimentelle Messung von Linienstärken basierend auf der TDLAS erfolgt auf Basis von Gleichung 2.43, welche nach $S(T)$ umgeformt lautet:

$$S(T) = \frac{k_B T A_\Phi}{p \chi L} \quad (4.3)$$

Durch die möglichst genaue Messung der Temperatur und des Drucks sowie der Kenntnis der Konzentration in der Messzelle kann die Linienstärke jeder Linie berechnet werden, sobald die Linienfläche im Absorbanzdiagramm bekannt ist. Die Auswertung der Messdaten erfolgt dabei wie bei der Konzentrationsbestimmung nach Abschnitt 3.3. Allerdings gilt es zu beachten, dass dieser Auswertung die Kenntnis der Linienform vorausgeht. Erst wenn eine Formfunktion $\Phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c)$ bekannt ist, kann die Fläche errechnet werden. Die Dopplerbreite für Ammoniak, mit seiner Molekülmasse von $m = 17,03$ u, liegt bei dieser Temperatur und für die gegebenen Linienpositionen von etwa $\tilde{\nu}_c = 4544,5$ cm^{-1} bei

$$\gamma_D = \sqrt{8 \ln(2)} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{\tilde{\nu}_c}{c} = 0,01357 \text{ cm}^{-1} \quad (4.4)$$

Die Lorentz-Breite durch Eigenverbreiterung liegt für die Linie mit dem stärksten Einfluss bei dem gegebenen Druck laut der Liniendaten aus Tabelle 4.1 bei

$$\gamma_{\text{Stoß}} = \hat{\gamma}_{\text{self}} \cdot p_{\text{NH}_3} = 0,00214 \text{ cm}^{-1} \quad (4.5)$$

hat also einen Anteil von über 10 % an der Gesamtbreite des Absorptionsprofils. Entsprechend muss für die Linienstärkenmessung ein Voigt-Profil angenommen werden. Als

Eingangsdaten für die Linienform dürfen jedoch keine der Stoßverbreiterungskoeffizienten aus Tabelle 4.1 genutzt werden, da diese Halbwertsbreiten nicht ausreichend spezifiziert sind. Bei einem guten SNR der Messung kann jedoch die Lorentz-Breite als freier Parameter mit angepasst werden.

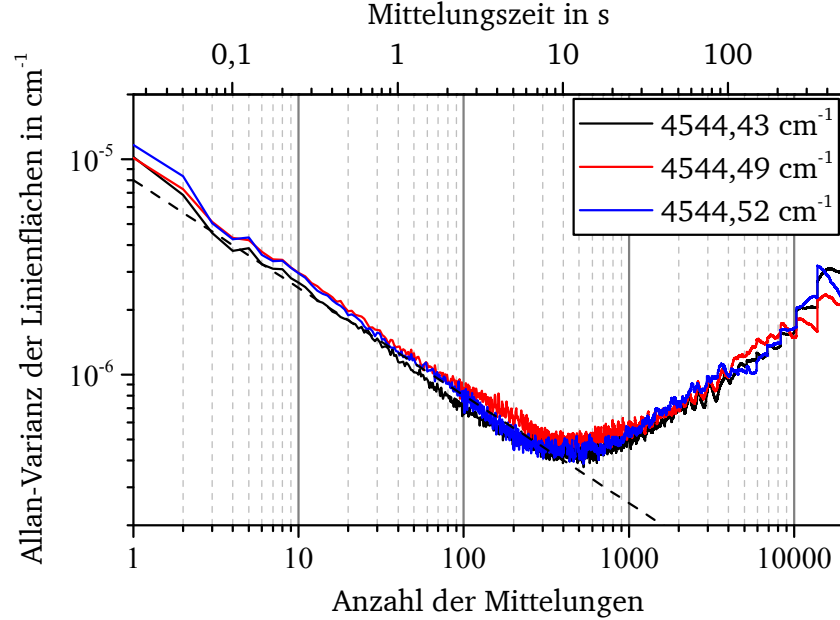


Abbildung 4.12: Anhand der Allan-Varianz der Linienflächen über der Anzahl an Mittelungen kann die Stabilität des Messaufbaus bewertet und eine optimale Mittelungszeit gefunden werden. Die gestrichelte Linie zeigt den idealen Verlauf bei ausschließlich weißem Rauschen in einem driftfreien System. Die optimale Mittelungszeit wird am Minimum der realen Verläufe erreicht und beträgt hier etwa 10 s bzw. 400 Mittelungen.

Das SNR der Messung ist bereits bei ungemittelten Daten sehr gut, kann durch Mittelung aber noch weiter erhöht werden. Allerdings führt eine zu hohe Mittelung wiederum zu einer ungenaueren Bestimmung der Linienstärke, da z.B. über den Druckanstieg hinweg gemittelt würde, aber auch Instabilitäten im TDLAS-System selbst den Mittelwert beeinflussen könnten. Diese Limitierung durch die Stabilität des gesamten Messaufbaus kann durch die Allan-Varianz [1] abgeschätzt werden. Dazu wird die Allan-Varianz für TDLAS für den Datensatz wie in [121] bestimmt, jedoch nicht für die Konzentration, sondern für die Linienfläche als Messgröße. Die Allan-Varianz wird über die Anzahl an Mittelungen (oder der Mittelungszeit) aufgetragen, wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist. Der in der doppelt logarithmischer Darstellung V-förmige Verlauf der Allan-Varianz ist charakteristisch für ein rauschbehaftetes System mit geringem Drift. Anhand der Minima der Verläufe kann die optimale Anzahl an Mittelungen abgelesen werden. Sie beträgt für das vorliegende System etwa 400 Mittelungen. Dennoch wurden die Rohdaten für die folgende Auswertung lediglich 100 mal gemittelt, um einen gewissen Sicherheitsabstand zum beginnenden Drifteinfluss zu haben.

Die Strategie der Auswertung steht damit fest. Die Messdaten werden zunächst 100-fach gemittelt. Anschließend wird für jede Linie ein Voigt-Profil angepasst. Die dazu benötigten Dopplerbreiten werden berechnet, während die Lorentz-Breiten als freie Parameter

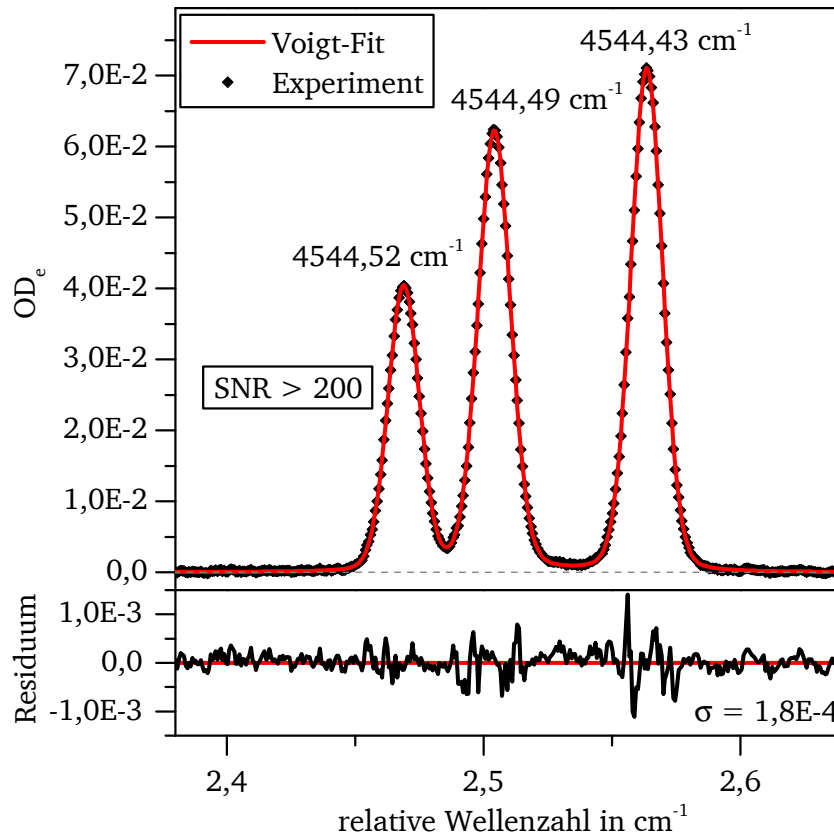


Abbildung 4.13: Der Verlauf der optischen Dichte im Wellenzahlspektrum um die Ziellinien herum zeigt ein hohes SNR bei 100-facher Mittelung der Rohdaten. Das SNR beträgt für die Linien von links nach rechts 225, 347 und 395.

verbleiben. Ebenso wird die Position jeder Linie nicht vorbestimmt und natürlich die gesuchte Linienfläche anhand der Anpassung bestimmt. Ein Beispiel für das Ergebnis einer solchen Prozedur ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Man erkennt sehr deutlich die einzelnen Linien und die Übereinstimmung mit dem Voigt-Profil. Allerdings sieht man auch die Schwächen dieser Formfunktion anhand des vergrößerten Residuums direkt unter den Linien. Dies bedeutet, dass der Druck von 2 mbar immer noch nicht klein genug war, um den Einfluss des Dicke-Narrowings [25] gänzlich auszuschließen. Die Formabweichung der Messdaten vom Voigt-Profil beträgt jedoch nur wenige Prozent und die Abweichungen sind sowohl positiv als auch negativ und betragsmäßig etwa gleich groß. Auf die Bestimmung der Linienfläche hat diese Formabweichung daher kaum einen Einfluss.

Mit der bestimmten Linienfläche A_Φ sind nun alle benötigten Größen bekannt, um nach Gleichung 4.3 die Linienstärke $S(T_{\text{ref}})$ zu bestimmen. Dazu wird zu jedem Zeitpunkt die gemittelte Temperatur aller vier Thermoelemente und der aktuelle Druck benutzt. Um die Gesamtunsicherheit zu errechnen, wird analog zur Fehlerrechnung bei der Absorpti-

onslängenbestimmung Gleichung 4.2 die folgende Formel genutzt:

$$\Delta S = \left[\left(\frac{\partial L}{\partial k_B} \Delta k_B \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \Delta T \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial A_\Phi} \Delta A_\Phi \right)^2 \dots \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial L}{\partial p} \Delta p \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial \chi} \Delta \chi \right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial L} \Delta L \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.2: Einzelunsicherheiten der Linienstärkenbestimmung. Die Unsicherheit der Temperaturmessung wird wie bei der Absorptionslängenbestimmung beschrieben mit $\Delta T = 0,5$ K angenommen und die Unsicherheit des Drucksensors CERA VAC CTR 100 N beträgt laut Kalibrierzertifikat weniger als 0,2 % vom Messwert. Als Fehler der Linienfläche wird die 4-fache Standardabweichung der Mittelwerte genutzt.

Größe	Unsicherheit
ΔT	0,5 K
Δp	0,004 mbar
ΔL	4,1 mm
$\Delta \chi_{\text{NH}_3}$	0,003
$\Delta A_{\Phi,1}$	0,0005 cm ⁻¹
$\Delta A_{\Phi,2}$	0,0006 cm ⁻¹
$\Delta A_{\Phi,3}$	0,0004 cm ⁻¹

Mit den verwendeten Einzelunsicherheiten aus Tabelle 4.2 ergeben sich die Messwerte für die Linienstärke S mit ihren Gesamtunsicherheiten nach Gleichung 4.3 und 4.6 wie in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Linienstärkenbestimmung

	Linie 1	Linie 2	Linie 3
S in 10 ⁻²² cm ⁻¹ /cm ⁻²	11,808	10,698	6,536
ΔS	2,13 %	2,18 %	2,20 %

4.3.4 Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten

Die Linienformfunktion Φ wird in einem Gas durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander beeinflusst. Der Einfluss von Ammoniakmolekülen aufeinander wird im Eigenverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ ausgedrückt, mit dem die Breite des resultierenden Lorentz-Profils nach Gleichung 2.19 berechnet werden kann. Nach dem Eigenverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ umgestellt und mit $p_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} p$ führt Gleichung 2.19 zu

$$\hat{\gamma}_{\text{self}} = \frac{\gamma_{\text{Stoß}}}{\chi_{\text{NH}_3} p} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{\vartheta_{\text{NH}_3}} \quad (4.7)$$

Für eine Bestimmung des Eigenverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ ist es daher ausreichend, den Druck p und die Temperatur T in der Messzelle genau zu kennen und einen Einfluss anderer Moleküle auf die Linienform auszuschließen. Für die Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten der drei Ziellinien wird die Messzelle daher wieder mit reinem Ammoniak befüllt. Zur Druckmessung kommt der Vakuumsensor CERA-VAC CTR 100 N zum Einsatz. Damit die (unspezifizierte) Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten ϑ aus HITRAN2012 [89] sich möglichst gering auswirkt, werden die Versuche bei $T \approx T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ durchgeführt, sodass $\frac{T}{T_{\text{ref}}} \approx 1$. Durch die getrennte Betrachtung von Linienformfunktion Φ und Linienstärke S ist ausschließlich die Form der Absorptionslinie ausschlaggebend und nicht die Amplitude, wenn auch eine große Amplitude natürlich das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert und somit wiederum das Ergebnis positiv beeinflussen kann. Damit wird die Bestimmung unabhängig von der Absorptionslänge L .

Gleichung 4.7 kann auch als Geradengleichung $y = mx$ der Form

$$\underbrace{\gamma_{\text{Stoß}}(p) \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)^{\vartheta_{\text{NH}_3}}}_y = \underbrace{\hat{\gamma}_{\text{self}}}_m \underbrace{\chi_{\text{NH}_3} p}_x \quad (4.8)$$

aufgefasst werden. Der gesuchte Eigenverbreiterungskoeffizient ist in diesem Fall die Geradensteigung. Trägt man die gemessenen Lorentz-Breiten temperaturkorrigiert über dem Partialdruck auf, so liegen die Punkte für eine Absorptionslinie idealerweise alle auf einer Ursprungsgeraden. Aus diesem Grund werden die Messungen der Lorentz-Breite bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Anschließend wird der Eigenverbreiterungskoeffizient $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ durch eine einfache lineare Regression bestimmt. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass die errechneten Verbreiterungskoeffizienten kompatibel zum Modell der linearen Abhängigkeit zwischen Stoßverbreiterung und Druck sind. Der Ablauf der Messungen ist dabei wie folgt:

1. Zelle evakuieren und mit NH_3 bis **10 mbar** befüllen
2. Zelle mit NH_3 spülen und bis **20 mbar** abpumpen
3. Von 20 mbar bis auf **30 mbar** befüllen
4. Zelle mit NH_3 spülen und bis **5 mbar** abpumpen
5. Von 5 mbar bis auf **15 mbar** befüllen
6. Von 15 mbar bis auf **40 mbar** befüllen
7. Von 40 mbar bis auf **50 mbar** befüllen
8. Zelle mit NH_3 spülen und bis **75 mbar** abpumpen
9. Von 75 mbar bis auf **100 mbar** befüllen

Vor jeder Messung wird gewartet, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, da durch die Druckänderung immer auch eine Temperaturänderung erfolgt. Um die Stabilität im Messvolumen während der Messung zu dokumentieren, wird in Abbildung 4.14 ein repräsentativer Verlauf von mittlerer Temperatur und Druck während der Messung bei 30 mbar gezeigt. Es handelt sich dabei um 100-fach gemittelte Messwerte. Der Temperaturverlauf zeigt eine leichte Welligkeit, die durch die PID-Regelung des Heizbandes hervorgerufen wird, liegt jedoch auf 0,02 K genau bei 296 K. Der Druck zeigt einen exponentiellen Abfall, ein Temperatureinfluss kann aufgrund des andersartigen Verlaufs

jedoch ausgeschlossen werden. Um dies zu erklären, ist die Betrachtung der vorangegangenen Schritte notwendig. Direkt vor dieser Messung herrschte in der Messzelle ein Druck von 20 mbar. Durch die weitere Befüllung mit Ammoniak sind die Adsorptions- und Desorptionsprozesse an den Wänden der Messzelle noch nicht im Gleichgewicht. Die Adsorptionsrate ist offensichtlich noch höher, was die Anzahl freier Moleküle exponentiell abnehmen lässt. Der stufige Verlauf ist wiederum mit der Ausgabeauflösung des Drucksensors zu erklären. Zusammenfassend kann die Messzelle wie schon bei den vorangegangenen Versuchen als sehr stabil bezeichnet werden. Wie dort ebenfalls beobachtet überwiegen die Wandeffekte die Leckage und die Schwankungen von Temperatur und Druck sind unterhalb der Akkuratheit der Messinstrumente.

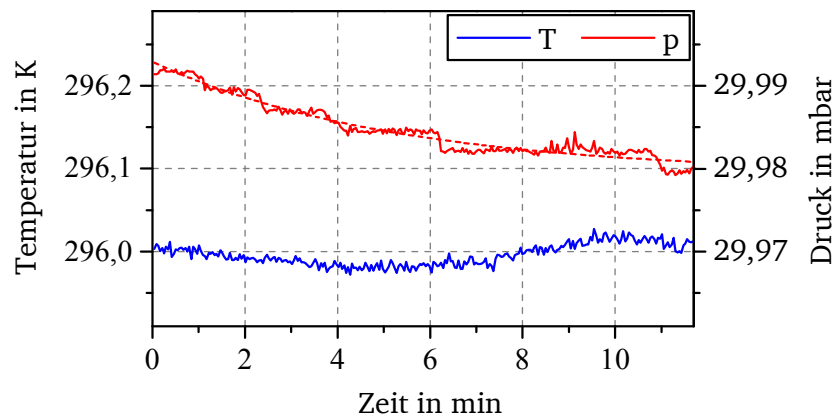


Abbildung 4.14: Verlauf von Druck und Temperatur während der Messung der Eigenverbreiterung von Ammoniak bei 30 mbar. Die Temperatur schwankt um 0,02 K um die Referenztemperatur aufgrund der PID-Regelung des Heizbandes. Der Druckverlauf zeigt vordergründig einen exponentiellen Abfall, da die Ammoniak-Adsorption die Leckage überwiegt.

Der DFB-Laser wird wie bei der Linienstärkenmessung mit einer Frequenz von 39,8 Hz moduliert. Auch die Auswertestrategie ist bei dieser Messung gleich: Die Spektren werden 100-fach gemittelt und anschließend werden drei Voigt-Profile in ihrer Position, Lorentz-Breite und Linienfläche so angepasst, dass das Residuum jeweils minimal wird. Die Doppelbreite wird dabei anhand der gemessenen Temperatur berechnet.

In Abbildung 4.15 werden die Messdaten und angepassten Linienmodelle für drei Druckstufen exemplarisch dargestellt. Man erkennt deutlich die Verbreiterung der Linien bei ansteigendem Druck. Das Residuum zwischen Messdaten und Voigt-Profilen zeigt unterhalb der Linien deutliche Ausschläge, die von dem durch diese Art der Auswertung nicht berücksichtigten Dicke-Narrowing [25] herrühren. Die Ausschläge sind jedoch sehr klein gegenüber dem Absolutwert der Optischen Dichte und damit vernachlässigbar.

Für jede Druckstufe wurden mindestens 20 000 Einzelmessungen durchgeführt und demnach über 200 Messwerte für die Lorentz-Breite erfasst. Exemplarisch werden diese für die Linie bei $4544,43 \text{ cm}^{-1}$ bei der Druckstufe 30 mbar in Abbildung 4.16 als Punktwolke gezeigt. Die sehr geringe Standardabweichung der Messwerte von $\sigma = 0,05 \%$ spricht für die Stabilität des Messaufbaus.

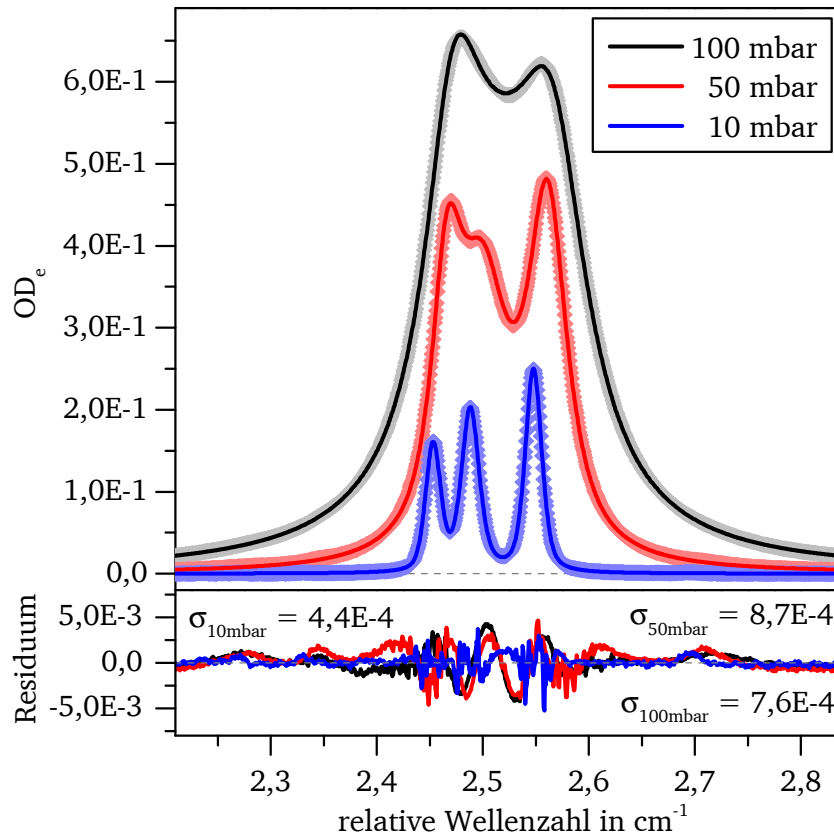


Abbildung 4.15: Spektrum bei 10, 50 und 100 mbar Absolutdruck bei reinem Ammoniak. Die Messwerte sind als Rauten und die angepassten Voigt-Profile als Linien dargestellt. Die Residuen sind im Bereich der Absorptionslinien deutlich größer als außerhalb des Bereichs, da das Voigt-Modell die Linienformen nicht exakt wiedergibt.

Bevor die lineare Regression durchgeführt wird, wird der relative Fehler der Punkte, also der Werte für x und y aus Gleichung 4.8, abgeschätzt. Die Unsicherheit ist von der Temperaturnormierung und der Partialdruckberechnung abhängig. Der Einfluss der Temperaturnormierung wird anhand der relativen Unsicherheiten der einzelnen Terme abgeschätzt. Die größte im Versuch aufgetretene Abweichung von der Referenztemperatur beträgt 296,1 K. Zusammen mit der Messunsicherheit von 0,5 K ergibt dies für den Quotienten $\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}} = 1,002$. Der Temperaturkoeffizient ϑ ist zwar in HITRAN2012 angegeben, jedoch ist keine Unsicherheit spezifiziert. Da der Koeffizient zwischen 0 und 1 liegen muss, kann der Term $\left(\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}}\right)^{\vartheta}$ in der Gleichung im Extremfall Werte zwischen 1 und 1,002 annehmen. Der relative Fehler ist daher maximal 0,2 %. Die Druckmessung mit dem CERAVAC CTR 100 N hat laut Datenblatt ebenfalls eine relative Unsicherheit von 0,2 %. Die Unsicherheit der Konzentration ist vom jeweiligen Druck abhängig, da sich die Leckage bei geringem Druck stärker auswirkt. Da die Messreihe bis zur Messung bei dem geringsten Druck von 5 mbar etwa 3 h dauerte, sind bis zu $3 \cdot 0,011 \text{ mbar/h} = 0,033 \text{ mbar}$ Luft in die Zelle geströmt. Auf die Konzentration umgerechnet ergibt das eine Unsicherheit von $\Delta \bar{\chi}_{\text{NH}_3} = 0,7 \%$. Dies berücksichtigt nicht das zwischenzeitliche Spülen der Zelle mit reinem Ammoniak, ist jedoch als konservative Annahme gerechtfertigt. Die Unsicherheit der

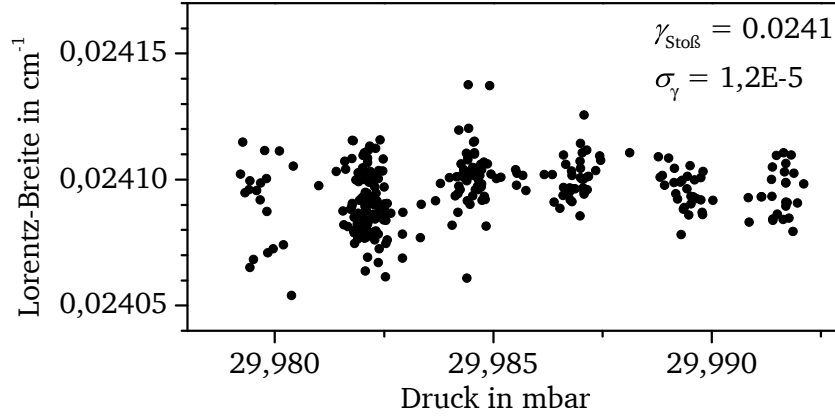


Abbildung 4.16: Alle Messwerte der Lorentz-Breite $\gamma_{\text{Stoß}}$ für die NH_3 -Absorptionslinie an der Linienposition $4544,43 \text{ cm}^{-1}$ wurden temperaturnormiert über den Messwerten des Drucks bei der Druckstufe 30 mbar aufgetragen. Die Darstellung zeigt Häufungen bei bestimmten Drücken, die durch die diskrete Ausgangsauflösung des Drucksensors hervorgerufen werden. Die relative Standardabweichung der Messwerte beträgt 0,05 % vom Mittelwert $\bar{\gamma}_{\text{Stoß}} = 0,0241 \text{ cm}^{-1}$.

Mittelwerte der Lorentz-Breiten wird mit der 4-fachen Standardabweichung angenommen. Dabei wird die größte auftretende Standardabweichung aller Einzelmessungen verwendet. Die relative Unsicherheit der Lorentz-Breite bei diesem am stärksten schwankenden Messpunkt beträgt 0,18 %. Zusammengefasst werden die auftretenden Einzelunsicherheiten in Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Die relativen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten ergeben sich aus der möglichen Abweichung der Gastemperatur von der Referenztemperatur, der 4-fachen Standardabweichung des Mittelwerts für die Stoßverbreiterung, der Unsicherheit des Drucksensors und durch das Einströmen von Luft in die Messzelle.

Größe	Relative Unsicherheit
$\Delta \left(\frac{\bar{T}}{\bar{T}_{\text{ref}}} \right)^{\vartheta}$	0,2 %
$\Delta \bar{\gamma}_{\text{Stoß}}$	0,18 %
$\Delta \bar{p}$	0,2 %
$\Delta \bar{\chi}_{\text{NH}_3}$	0,7 %

Da die Terme ausschließlich multiplikativ verknüpft sind, gilt für die relativen Unsicherheiten der Größen, die in die lineare Regression eingehen [79]:

$$\Delta \left(\bar{\gamma}_{\text{Stoß}} \cdot \left(\frac{\bar{T}}{\bar{T}_{\text{ref}}} \right)^{\vartheta} \right) = \sqrt{(0,2 \%)^2 + (0,18 \%)^2} = 0,27 \%$$

$$\Delta (\bar{\chi}_{\text{NH}_3} \bar{p}) = \sqrt{(0,2 \%)^2 + (0,7 \%)^2} = 0,73 \%$$

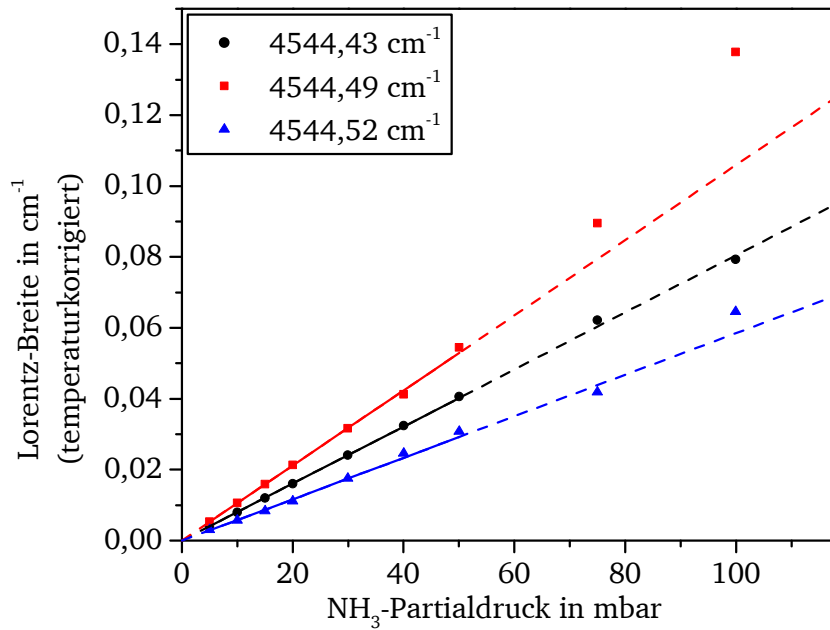


Abbildung 4.17: Messwerte der Lorentz-Breite $\gamma_{\text{Stoß}}$ für die Linienposition $4544,43 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Druck von 30 mbar

In Abbildung 4.17 werden nun für alle Druckstufen die Mittelwerte $\bar{\gamma}_{\text{Stoß}}(p) \cdot \left(\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}}\right)^{\vartheta}$ über dem mittleren Partialdruck von Ammoniak $\bar{\chi}_{\text{NH}_3} \bar{p}$ aufgetragen. In die als durchgezogene Linien dargestellten linearen Regressionen sind jedoch nur die Werte der Druckstufen von 5 mbar bis 50 mbar eingegangen. Gestrichelt eingezeichnet wurden die Extrapolationen der Ausgleichsgeraden, die für alle drei Linien innerhalb von $\pm 0,1 \text{ mbar}$ den Nullpunkt des Koordinatensystems treffen. Die Lorentz-Breiten bei 75 mbar und 100 mbar liegen jedoch zumindest für die mittlere Absorptionslinie nicht auf der Extrapolation und widersprechen somit der Erwartung. Es wird vermutet, dass dieser Fehler durch die zunehmende Überlagerung der Formprofile bei höheren Drücken verursacht wird (vgl. Abbildung 4.15). Da der Fitting-Algorithmus auch die Position der einzelnen Profile frei bestimmen kann, kann es hier zu fehlerhafter Bestimmung der Lorentz-Breite für die Einzelinie kommen.

Um diese Hypothese zu bestätigen, werden die im Anpassungsprozess ermittelten Linienflächen über dem zugehörigen Druck aufgetragen. Wenn der Fit zuverlässig funktionieren würde, würden die Linienflächen gemäß Gleichung 2.43 ebenso auf einer Geraden liegen, da bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur gilt: $\frac{A_{\Phi}}{p} = \text{const.}$ Wie man in Abbildung 4.18 erkennt, ist das für die Messwerte bis 50 mbar der Fall. Die Linienflächen bei 75 mbar und 100 mbar werden offensichtlich falsch bestimmt. Aus diesem Grund ist es gerechtfertigt, diese beiden Messwerte in der Berechnung der Eigenverbreiterungskoeffizienten nicht zu berücksichtigen. Als Hinweis sei noch erlaubt, dass ein Ammoniak-Partialdruck von 50 mbar bei Umgebungsdruck einer Konzentration von etwa 5 %_V bzw. 50 000 ppm_V entspricht. Solch hohe Konzentrationen werden während des geplanten Einsatzzwecks nicht erreicht, weshalb die Bestimmung des Selbstverbreiterungskoeffizienten bis zu diesem Druck für diese Arbeit ausreichend ist. Die lineare Regression wird für die als valide erachteten Werte mit dem Programm ORIGIN 9 unter Einbeziehung der eben

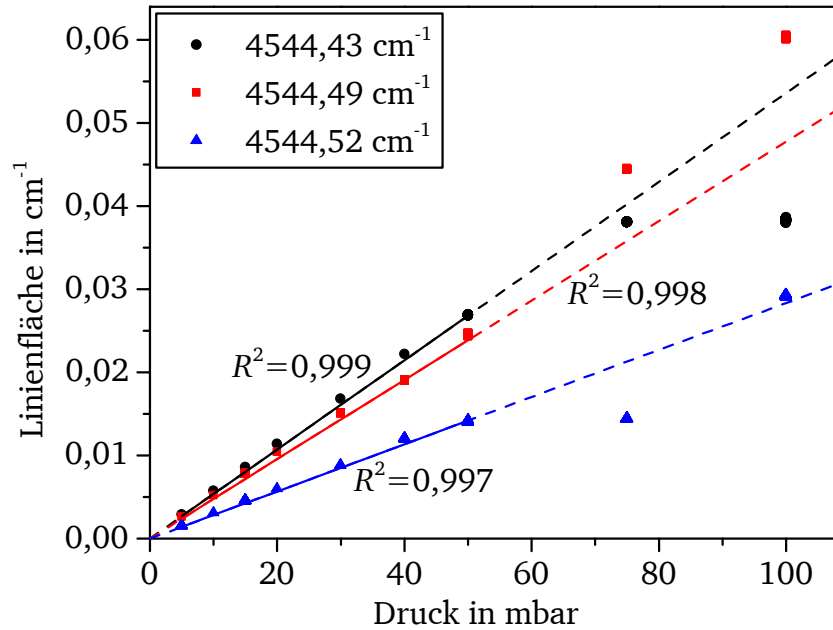


Abbildung 4.18: Die mittels TDLAS bestimmten Linienflächen A_Φ aller drei Linien zwischen 5 mbar und 100 mbar über dem Druck aufgetragen, müssten bei hier vorliegender Konstanz von Temperatur und Konzentration auf einer Geraden liegen. Bis 50 mbar liefert die lineare Regression sehr gute Werte für das Bestimmtheitsmaß R^2 . Ab 75 mbar ist dies nicht mehr der Fall, weshalb auf eine fehlerhafte Bestimmung der Linienpositionen aufgrund zu starker Überlagerung der Einzellinien geschlossen werden kann.

genannten Fehlergrenzen durchgeführt. Die Ergebnisse für die Eigenverbreiterungskoeffizienten und weitere charakteristische Werte sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Die Ergebnisse der linearen Regression der Lorentz-Breiten aus Abbildung 4.17 liefert direkt die Werte für die Eigenverbreiterungskoeffizienten und deren Unsicherheit aus dem 95 %-Konfidenzintervall.

	Linie 1	Linie 2	Linie3
$\hat{\gamma}_{\text{self}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,823	1,084	0,633
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{self}}$	0,9 %	4,8 %	5,2 %
R^2	0,999	0,998	0,995

4.3.5 Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten

Da der Einfluss fremder Moleküle auf die Linienformfunktion Φ immer vom jeweiligen Molekül abhängt, muss die Auswirkung von Stickstoff und Sauerstoff auf Ammoniak gesondert untersucht werden. In diesem Abschnitt werden die Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ bestimmt, die den Einfluss von Luft auf Ammoniak in einem einzigen Koeffizienten pro Linie zusammenfassen. Aus diesem und dem Eigenverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$

kann die Lorentz-Breite der Formfunktion wie in Gleichung 2.20 errechnet werden. Konkret führt dies auf die folgenden Gleichungen, die nach Umformung ebenfalls wieder als Geradengleichung interpretiert werden kann:

$$\gamma_{\text{Stoß}} = (\hat{\gamma}_{\text{self}} p_{\text{NH}_3} + \hat{\gamma}_{\text{air}} p_{\text{Luft}}) \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{\vartheta}$$

$$\underbrace{\gamma_{\text{Stoß}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{\vartheta}}_y = \underbrace{(\chi_{\text{NH}_3} \hat{\gamma}_{\text{self}} + (1 - \chi_{\text{NH}_3}) \hat{\gamma}_{\text{air}})}_m \underbrace{p}_x \quad (4.9)$$

Der Ablauf ist daher der Bestimmung der Eigenverbreiterungskoeffizienten sehr ähnlich. Hinzu kommt jedoch die Präparation einer sehr genau bekannten Mischung aus synthetischer Luft und Ammoniak. Für die Konzentrationsmessung in diesem Versuch ist keine hochpräzise Messtechnik vorhanden. Auch eine Wägung der einzelnen Gasbestandteile kann mit dem Aufbau nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund wird die Konzentration durch Druckmessung mit dem Keller 35 X HTC während der Befüllung gemessen.

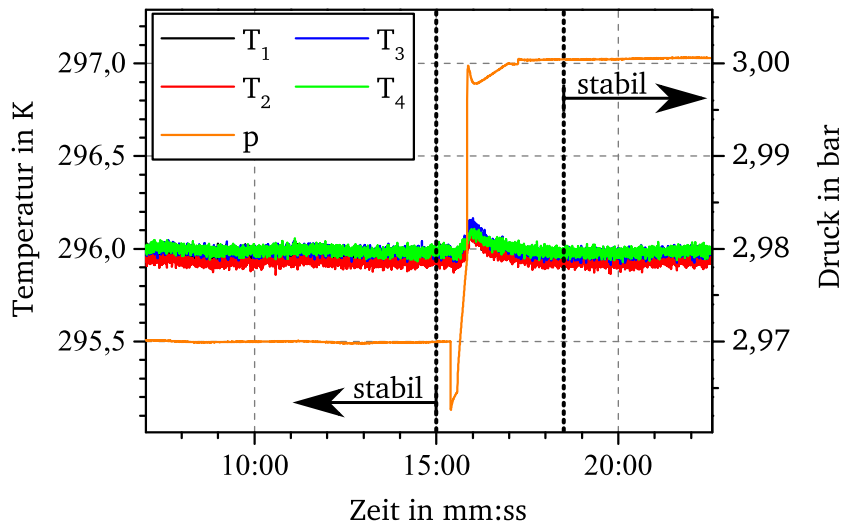


Abbildung 4.19: Verlauf von Temperaturen und Druck während der Befüllung der Messzelle mit Ammoniak. Die als stabil gekennzeichneten Bereiche wurden zur Bestimmung des Differenzdrucks herangezogen.

Zur Versuchsvorbereitung werden die Leitungen und die Messzelle mehrfach mit synthetischer Luft gespült und wieder evakuiert und die Zelle dabei bei 180 °C für 1 h ausgeheizt. Eine spektroskopische Messung zeigt keinerlei Rückstände von Ammoniak aus den Vorversuchen. Anschließend wird die Zelle mit synthetischer Luft befüllt. Nach Erreichen des Zieldrucks wird die Kammer verschlossen und der Bypass geöffnet (vgl. Abbildung 4.8). Das gesamte Leitungssystem wird hierauf mehrfach mit Ammoniak durchspült und wieder evakuiert. Auf diese Weise wird die Zuleitung und insbesondere das Volumen innerhalb der Kugel des 3-Wege-Kugelhahns frei von Luft, sodass bei einer weiteren Befüllung der Zelle ausschließlich Ammoniak einströmen kann. Der Druckverlauf während des Befüllungsvorgangs mit Ammoniak ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Der geringe Druckabfall

ist darauf zurückzuführen, dass zwischen dem Kugelhahn und dem Nadelventil (vg. Abbildung 4.8) ein Druck unter 2,97 bar herrschte. Vor dem Nadelventil lagen jedoch 3,5 bar Ammoniak an, sodass ein übermäßiges Ausströmen von Luft ausgeschlossen werden kann.

Der Druck vor der Befüllung mit Ammoniak entspricht nun dem späteren Partialdruck der synthetischen Luft und die Druckdifferenz zum Zustand nach der Befüllung entspricht dem Partialdruck von Ammoniak. Druck und Temperatur werden im als stabil gekennzeichneten Bereich über 4 Minuten gemittelt ausgewertet. Dies führt zu den Werten 2969,90(7) mbar bei 295,97(1) K für den Druck vor der Zugabe von Ammoniak und 3000,51(8) mbar bei 295,96(1) K danach. Die Unsicherheit, mit der die Drücke gemessen werden können, beeinflusst dabei direkt die spätere Berechnung der Konzentration. Der Drucksensor Keller 35 X HTC hat laut Kalibrierzertifikat eine Akkuratheit von 0,024 %FS und einen Linearitätsfehler von 0,002 %. Die Messung absoluter Drücke ist daher auf 2,4 mbar genau, während bei der Differenzenbildung der Linearitätsfehler maßgeblich ist. Da jedoch die Drücke zu zwei verschiedenen Zeitpunkten gemessen werden, muss auch eine mögliche Temperaturdifferenz berücksichtigt werden, denn die Temperatur in der Messzelle hat nach der allgemeinen Gasgleichung 2.3 einen direkten Einfluss auf den Druck. Aus der Auswertung geht eine Temperaturdifferenz von 0,01 K hervor und auch hier würde der Linearitätsfehler der Thermoelemente relevant, der jedoch in diesem Maßstab vernachlässigbar klein sein wird. Viel eher stellt sich die Frage, wie sicher die Aussage ist, dass die Temperatur sich wirklich nur um 0,01 K geändert hat. Dazu wird die Standardabweichung der Messung betrachtet und ein Konfidenzintervall von $2,6\sigma$ gewählt, was einem Intervall von $\pm 0,026$ K entspricht. Die wahre Temperaturdifferenz liegt also mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % unter 0,062 K. Diese Temperaturdifferenz würde in einem geschlossenen Volumen bei 3000 mbar und 296 K eine Druckdifferenz von etwa 0,63 mbar hervorrufen. Dieser Betrag muss demnach als Unsicherheit bei der Bildung der Druckdifferenz berücksichtigt werden, da nicht festgestellt werden kann, ob die mögliche Temperaturdifferenz oder die Ammoniakzugabe für diesen Anteil am Druckanstieg verantwortlich sind. Gegenüber dieser Unsicherheit tritt der Linearitätsfehler des Drucksensors in den Hintergrund, weshalb für die Druckdifferenz gilt:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{gesamt}} - p_{\text{Luft}} = 30,61 \text{ mbar}$$

$$\Delta p_{\text{NH}_3} = 0,63 \text{ mbar}$$

Errechnet man die Ammoniakkonzentration, erhält man durch die Summation der relativen Fehler nach [79]:

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{gesamt}}} = 0,0102$$

$$\Delta \chi_{\text{NH}_3} = \sqrt{(2,06 \%)^2 + (0,08 \%)^2} \approx 2,1 \% \quad (4.10)$$

Nach der Herstellung dieser Konzentration in der Messzelle muss sich eine homogene Konzentration entlang des Messpfades einstellen können. Daher wird die Konzentration mittels TDLAS auf Basis der Liniendaten aus HITRAN2012 [89] überwacht. In Abbildung 4.20 ist ein asymptotischer Verlauf der Konzentration erkennbar, der daraus resultiert, dass Ammoniak sich hauptsächlich noch in der Zuleitung befindet und erst in die Messzelle

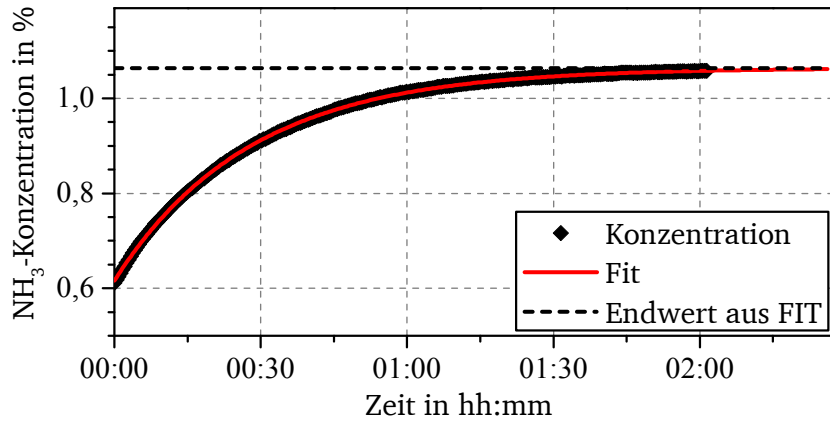


Abbildung 4.20: Verlauf der NH_3 -Konzentration direkt nach der Befüllung der Messzelle. Da pures Ammoniak zunächst in der Zuleitung verbleibt und eine Durchmischung ohne Konvektion lediglich durch Diffusion erfolgt, dauerte es etwa 2 h, bis 99,9 % des errechneten Endwerts der Konzentration erreicht wurden.

diffundieren muss. Ebenfalls dargestellt ist eine Funktion der Form $\chi = a - bc^t$, die an die Messdaten angepasst wurde, sowie als Strichlinie der Wert a als Endwert dieses Verlaufs. Auf Basis der Literaturwerte wird als Endwert eine Konzentration von $\chi_{\text{NH}_3} = 0,0106$ errechnet. Zu Beginn der kommenden Messungen der Fremdverbreiterungskoeffizienten sind nur 99,9 % dieses Endwerts erreicht, weshalb die Konzentration entlang des Laserstrahls eine zusätzliche Unsicherheit von 0,1 % erhält.

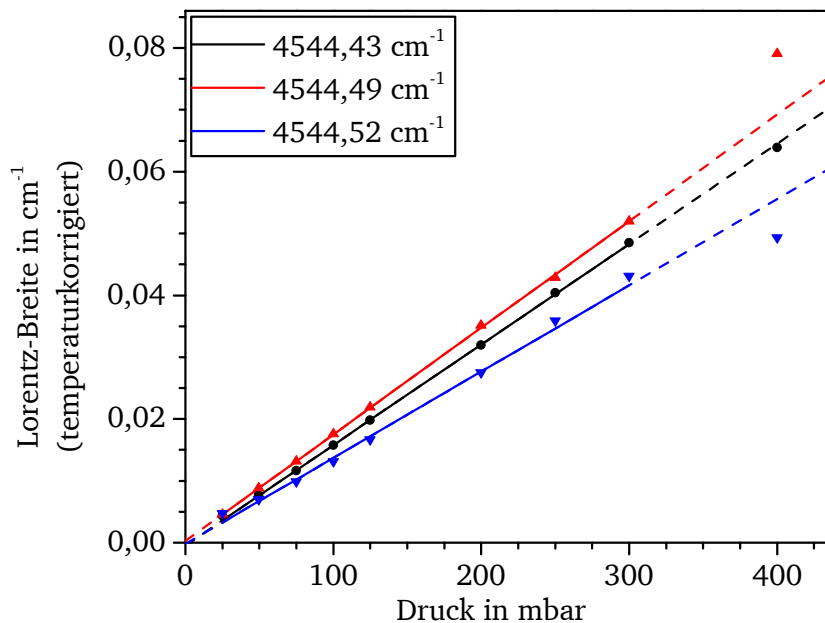


Abbildung 4.21: Die Lorentz-Breite für alle drei Absorptionslinien liegt bei den vermessenen Drücken zwischen 25 mbar und 300 mbar erwartungsgemäß nah an jeweils einer Geraden. Ab 400 mbar überlagern sich die Absorptionslinien so stark, dass der Auswertalgorithmus die Positionen der Einzellinien nicht mehr genau bestimmen kann.

Um die Lorentz-Breiten der Linien bei verschiedenen Drücken zu messen, wird der Druck in der Messzelle sukzessive verringert. Nach Erreichen eines gewünschten Drucks wird wie bei den Messungen im Abschnitt zuvor gewartet, bis sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Daher sind die Aussagen bezüglich Stabilität des Messaufbaus und die Überlegungen zur Auswertestrategie weiterhin gültig. Die Messungen finden daher wieder bei einer Modulationsrate von 39,8 Hz statt und vor der Auswertung wird 100-fach gemittelt. Da die Spektren sich nicht wesentlich von den zuvor gezeigten unterscheiden, wird auf eine Darstellung verzichtet. Die gemittelten und temperaturkorrigierten Werte der Lorentz-Breite $\bar{\gamma}_{\text{Stoß}}(p) \cdot \left(\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}}\right)^{\vartheta_{\text{NH}_3}}$ werden in Abbildung 4.21 über dem mittleren Gesamtdruck \bar{p} aufgetragen. Mit den Werten bis einschließlich 300 mbar wird die lineare Regression durchgeführt, da ab 400 mbar die Linienpositionen aufgrund zu starker Überdeckung der Einzellinien nicht zuverlässig bestimmt werden konnten.

Tabelle 4.6: Relative Unsicherheiten bei der Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten

Größe	Relative Unsicherheit
$\Delta \left(\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}}\right)^{\vartheta}$	0,2 %
$\Delta \bar{\gamma}_{\text{Stoß}}$	2,5 %
$\Delta \chi_{\text{NH}_3}$	2,2 %

Die relativen Unsicherheiten der Regression sind dabei in Tabelle 4.6 aufgeführt. Da für die Bestimmung der Steigung m in Gleichung 4.9 der Linearitätsfehler von lediglich 0,002 % und nicht die Akkuratheit der Druckmessung ausschlaggebend ist, wird dieser gegenüber den anderen Fehlern in der Regression vernachlässigt. Somit erhält man durch die Regressionsrechnung mit ORIGIN 9 die Werte aus Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der linearen Regression der Lorentz-Breiten aus Abbildung 4.21. Der so erhaltene Verbreiterungskoeffizient $\hat{\gamma}_{\text{gesamt}}$ ist entsprechend des jeweiligen Konzentrationsanteils aus den Eigen- und Luftverbreiterungskoeffizienten zusammengesetzt (vgl. Gleichung 4.9). Die Unsicherheiten stammen aus dem 95 %-Konfidenzintervall der linearen Regression.

	Linie 1	Linie 2	Linie 3
$\hat{\gamma}_{\text{gesamt}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,1642	0,1743	0,1446
$\Delta \hat{\gamma}_{\text{gesamt}}$	1,7 %	1,4 %	6,1 %
R^2	0,999	0,999	0,995

Durch Kenntnis der Eigenverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ aus dem Vorversuch können die Fremdverbreiterungskoeffizienten für Luft $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ und die zugehörigen Fehler gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung nun durch

$$\hat{\gamma}_{\text{air}} = \frac{\hat{\gamma}_{\text{gesamt}} - \chi_{\text{NH}_3} \hat{\gamma}_{\text{self}}}{1 - \chi_{\text{NH}_3}} \quad (4.11)$$

berechnet werden. Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8: Luftverbreiterungskoeffizienten gemäß der Charakterisierungsmessung in dieser Arbeit für die drei NH_3 -Ziellinien. Errechnet nach Gleichung 4.11.

	Linie 1	Linie 2	Linie3
$\hat{\gamma}_{\text{air}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,1574	0,1649	0,1396
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{air}}$	2,8 %	2,7 %	6,8 %

4.3.6 Bestimmung der Temperaturkoeffizienten

Ein weiterer Linienparameter, den es im Zuge dieser Charakterisierung zu bestimmen gilt, ist der Temperaturkoeffizient ϑ , der den Einfluss der Temperatur auf die Stoßverbreiterung gemäß Gleichung 2.19 modelliert. Umgestellt ergibt sich:

$$\ln \left(\frac{\gamma_{\text{Stoß},i} p_1}{\gamma_{\text{Stoß},1} p_i} \right) = \vartheta \ln \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \quad (4.12)$$

Dadurch lässt sich auch dieses Problem mit Hilfe einer linearen Regression mit doppelt logarithmisch aufgetragenen Messdaten lösen. Um diese durchführen zu können, muss die Lorentz-Breite der drei Linien bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Die Linien müssen deshalb wieder ausreichend spektral separiert sein, was eine Messung bei Unterdruck erfordert. Die Messung findet in einer Mischung aus Ammoniak und synthetischer Luft statt, um zu den späteren Messungen in Kapitel 6 vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Die Herstellung der Mischung erfolgt wie zuvor bei der Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten über eine Messung der Partialdrücke. Daraus ergibt sich rechnerisch eine Konzentration von $\chi_{\text{NH}_3} = 0,0100$ bei einer relativen Unsicherheit von $\Delta\chi_{\text{NH}_3} = 2,4\%$. Um den Einfluss des Drucks zu minimieren, wird nach dem Erreichen einer homogenen Temperatur in der Kammer so viel Gemisch abgesaugt, dass der Druck annähernd konstant bleibt. Solange sich die Gasmischung in der Messzelle nicht ändert, bleibt Gleichung 4.12 gültig. Ammoniak ist jedoch ein relativ instabiles Molekül, welches bei erhöhter Temperatur leicht zerfällt. So kommt es bereits ab 210°C in Anwesenheit von Nickel und ab 230°C in Anwesenheit von Eisen zur Oxidation mit Sauerstoff [50]. Beide Metalle sind Bestandteil der verwendeten Legierung 1.4404. Daher wird die Konzentration während der Versuche per TDLAS auf Basis der bisher bestimmten Linienparameter gemessen.

Da die Stabilität der Kammer bisher nur bei nahezu Raumtemperatur bewertet wurde, kann noch keine Aussage darüber bei Betriebspunkten mit hoher Temperatur getroffen werden. Während der Versuche zeigt sich mit größer werdendem Temperatursollwert eine zunehmende Schwingneigung der Temperatur in der Messzelle. Die PID-Regelparameter werden daher mit der Automatikfunktion des Reglers jeweils an den Betriebspunkt angepasst, was die Schwingungen eliminieren kann. Exemplarisch wird die Stabilität der Messzelle wieder anhand der Allan-Varianz [121] der Linienflächen aus Abbildung 4.22 während des Messpunktes bei 470 K bewertet. Obwohl die Verläufe etwas unregelmäßiger sind als zuvor bei 296 K (Abbildung 4.12), kann eine sehr gute Stabilität über eine Mittelungsdauer von maximal etwa $20\text{ s} = 800$ Mittelungen erreicht werden. Die bisher verwendete Mittelungszahl von 100 Scans ist jedoch ausreichend und somit auch für Messungen bei

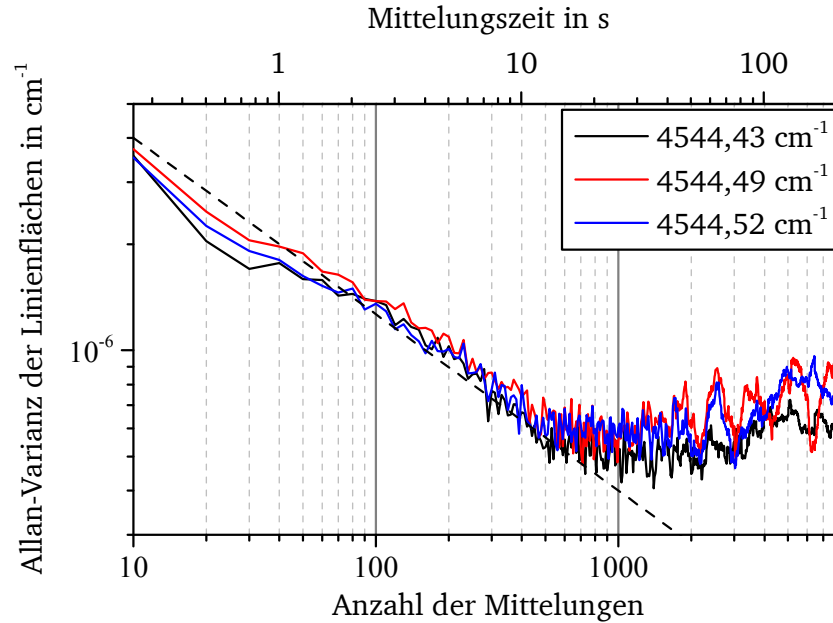


Abbildung 4.22: Die Allan-Varianz der Linienflächen aller drei Linien zeigt auch bei 470 K zunächst einen sinkenden Verlauf mit der Steigung $-0,5$, die auf weißes Rauschen hindeutet. Das Minimum wird bei etwa 800 Mittelungen erreicht.

erhöhter Temperatur anwendbar. Hiernach werden an die Messdaten Voigt-Profile für jede Einzellinie angepasst, deren Position, Lorentz-Breite und Linienfläche unbestimmt sind, während die Dopplerbreite vorausberechnet wird. Die resultierenden Verläufe werden in Abbildung 4.23 für vier verschiedene Temperaturen gezeigt. Bei höheren Temperaturen werden bisher unbekannte Absorptionslinien in den Randbereichen sichtbar, die zur Verbesserung der Qualität der Basislinie ebenfalls durch Voigt-Profile angenähert wurden.

Insgesamt werden die Lorentz-Breiten der drei Ziellinien bei 9 Temperaturen von 296 K bis 530 K bestimmt. Anschließend werden die Argumente der Logarithmen aus Gleichung 4.12 anhand der gemessenen Lorentz-Breiten, Drücke und Temperaturen errechnet. Die so erhaltenen Datenpunkte werden in Abbildung 4.24 logarithmiert aufgetragen. Der Temperaturkoeffizient ϑ wird auf diese Weise als Steigung der Geraden sichtbar.

Die lineare Regression zeigt eine sehr gute Linearität der Messdaten bis einschließlich 410 K. Bei darüber liegenden Temperaturen weichen die ermittelten Lorentz-Breiten teilweise stark von der Modellfunktion ab. Trotz ebenfalls erhöhter Unsicherheiten der Messwerte kann das Modell diese Verläufe nicht abbilden. Dafür könnte die einsetzende katalytische Oxidation von Ammoniak an Nickel verantwortlich sein, die zumindest ab 480 K bereits beobachtet wurde [50]. Durch Oxidation nimmt die Ammoniakkonzentration und damit der Anteil der Eigenverbreiterung an der Lorentz-Breite ab. Zusätzlich ändert sich die Zusammensetzung des Gasgemisches, da auch der Sauerstoffanteil abnimmt und Reaktionsprodukte wie Wasser, Stickstoff und Stickoxide zunehmen, welche jeweils einen eigenen Einfluss auf die Lorentz-Breite der Ammoniak-Absorptionslinien haben. Der Verlauf der NH_3 -Konzentration in Abbildung 4.25 gibt Aufschluss über die Entwicklung bei ansteigender Temperatur. Alle Messwerte sind über der zugehörigen Temperatur aufgetra-

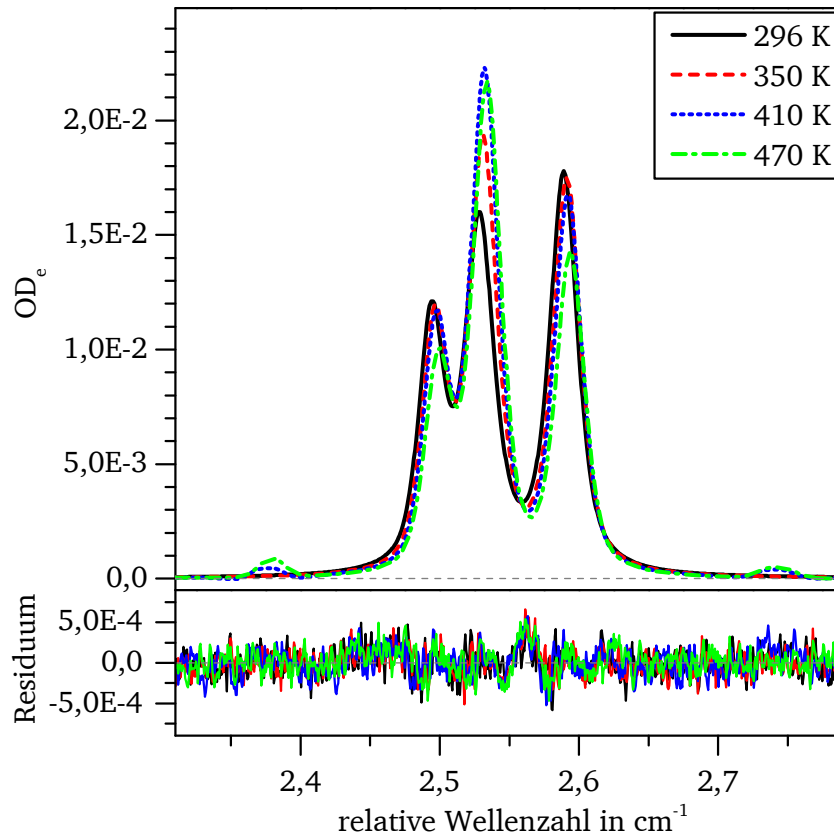


Abbildung 4.23: Das Ammoniak-Linienspektrum bei 296 K, 350 K, 410 K und 470 K zeigt den aus Simulationen mit einem Maximum bei etwa 420 K erwarteten Anstieg der Linienstärke der mittleren Linie bei zunehmender Temperatur, während die äußeren Linien trotz gleichbleibender Konzentration kleiner werden. In den Randbereichen des Spektrums sind kleinere NH_3 -Absorptionslinien zu erkennen, die erst über 350 K aus dem Rauschen heraustreten und nicht in der HITRAN2012-Datenbank [89] aufgelistet werden.

gen, während ihre Mittelwerte mit einem B-Spline verbunden sind. Die Fehlerschranken geben die Akkuratheit der Mittelwerte bei dieser Messung von 3,7 % wieder. Dieser Wert bezieht die Unsicherheiten der Linienstärke, Absorptionslänge, Druck- und Temperaturmessung sowie die Standardabweichung der errechneten Linienfläche mit ein. Dem Verlauf der Konzentration ist zu entnehmen, dass sie zunächst steigt und ab 440 K wieder fällt. Da die Messzelle mit $\chi_{\text{NH}_3} = 0,01$ befüllt war und während der Aufheizphase lediglich Gas aus der Kammer abgepumpt wurde um einen konstanten Druck von 100 mbar zu erhalten, gibt es als Ammoniakquelle nur die Möglichkeit, dass an den Wänden angelagertes NH_3 bei höherer Temperatur desorbiert. Eine Korrektur der Messwerte anhand der gemessenen Ammoniakkonzentrationen brachte jedoch keine Verbesserung der Linearität der Messwerte ab 440 K. Möglicherweise ist jedoch auch das Modell, was die Lorentz-Breite nach Gleichung 2.20 vorhersagt, für höhere Temperaturen nicht mehr gültig. Auch in [123] wird angemerkt, dass diese Gesetzmäßigkeit nur in einem bestimmten Bereich um die Referenztemperatur gültig bleibt und idealerweise mehrere Temperaturkoeffizienten für verschiedene Temperaturbereiche ermittelt werden müssten. Es werden jedoch

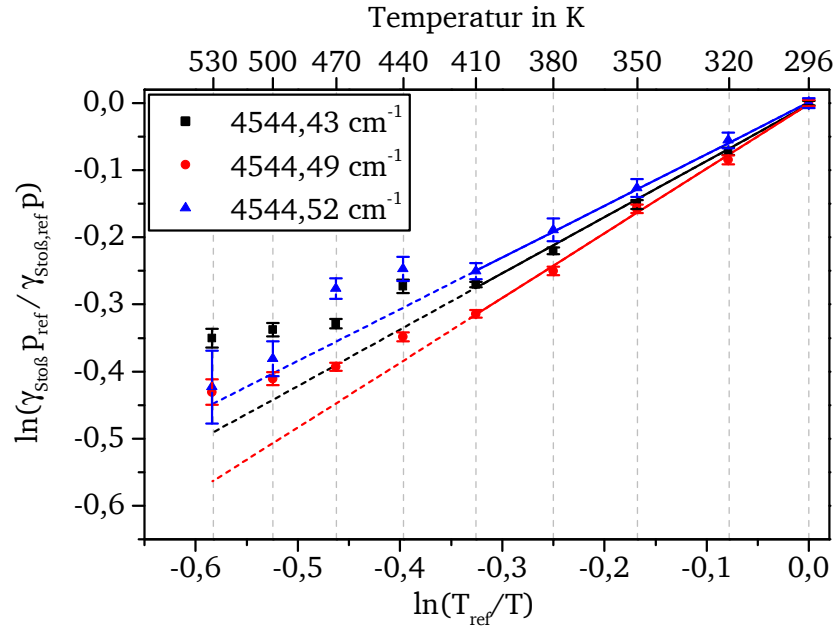


Abbildung 4.24: Mit zunehmender Temperatur wird die Lorentz-Breite der Absorptionslinien kleiner. In dieser doppelt logarithmischen Darstellung wird der Temperaturkoeffizient ϑ zur Steigung der Regressionsgeraden. Die Datenpunkte bei höherer Temperatur wurden zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten nicht herangezogen, da der Verlauf zunehmend nichtlinear wird.

keine genauen Angaben gemacht, in welchem Bereich das monoexponentielle Gesetz seine Gültigkeit behält. Aus diesem Grund werden die Messwerte ab 440 K bei der linearen Regression nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.9: Temperaturkoeffizienten gemäß der Charakterisierungsmessung in dieser Arbeit für die drei NH_3 -Ziellinien. Die angegebene Unsicherheit ist das 95 %-Konfidenzintervall der linearen Regression.

	Linie 1	Linie 2	Linie3
ϑ_{air} in –	0,842	0,967	0,766
$\Delta\vartheta_{\text{air}}$	10,0 %	8,7 %	4,2 %
R^2	0,996	0,997	0,996

4.3.7 Linienpositionen

Die Linienpositionen $\tilde{\nu}_c$ sind die einzigen Linienparameter, die bereits in der HITRAN2012-Datenbank direkt aus Messungen stammen. Entsprechend ist die Unsicherheit der Positionen relativ niedrig. Allerdings ist für keine der Linien ein Druckshift d_{air} angegeben. Mit der TDLAS ist ohne eine permanente Referenzmessung keine absolute Bestimmung der Linienpositionen möglich (vgl. Abschnitt 3.2). Daher sind die Angaben aus HITRAN2012 nicht direkt überprüfbar. Die Abstände zwischen den einzelnen Linien

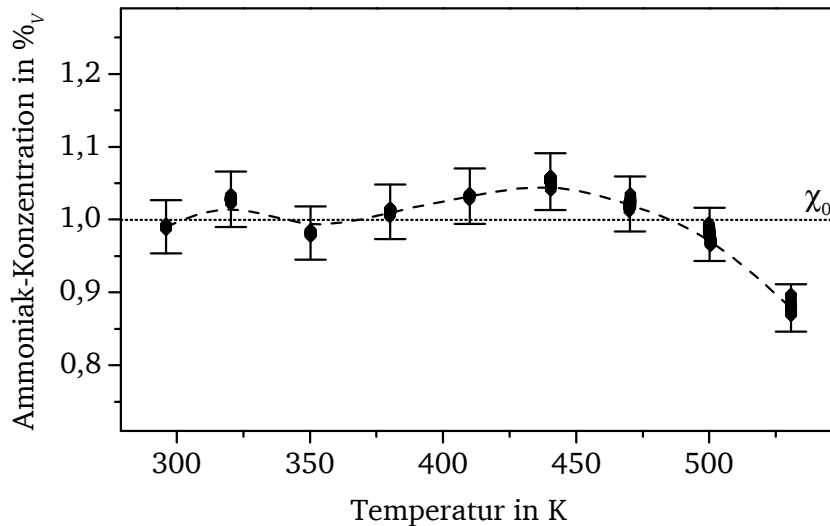


Abbildung 4.25: Die einzelnen Werte der mittels TDLAS gemessenen Konzentration und die mit 3,7 % abgeschätzte Akkuratheit der Mittelwerte sind über der Temperatur aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Konzentration zunächst, um ab 440 K wieder abzusinken. Der Anstieg kann durch Desorption von den Wänden erklärt werden, während bei höherer Temperatur zunehmend Ammoniak oxidiert wird. Die größere Schwankungsbreite der einzelnen Messwerte lässt den Schluss zu, dass ein Gleichgewicht während der Messung noch nicht erreicht wurde.

können jedoch sehr gut mit der TDLAS bestimmt werden. Aus diesem Abstand kann dann ein relativer Druckshift der Linien zueinander errechnet werden. Dazu werden diejenigen Messungen verwendet, bei denen die Position der Linien sicher bestimmt werden konnte. Da der Druckshift wie auch die Verbreiterung abhängig von der jeweiligen störenden Spezies ist, werden die Messdaten der Fremdverbreiterungskoeffizientenbestimmung bis 200 mbar untersucht. Somit kann ein Druckshift $d_{\text{air,rel}}$ ermittelt werden. Da die Positionen der beiden äußeren Linien bei $4544,43 \text{ cm}^{-1}$ und $4544,52 \text{ cm}^{-1}$ genauer bekannt sind als die Position der mittleren Linie, dienen diese als Referenz. Der ermittelte Abstand der Linien abhängig vom Druck ist in Abbildung 4.26 aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit der Abstände vom Druck wird darin deutlich. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Absorptionslinien zumindest jeweils unterschiedliche Druckshifts aufweisen. Um die Linienpositionen ohne einen Einfluss der Druckverschiebung vergleichen zu können, muss der lineare Verlauf bis zu einem Druck von 0 mbar extrapoliert werden. Dieser Abstand, den die Linien im Vakuum zueinander hätten, sowie die Druckabhängigkeit des Abstands sind in Tabelle 4.10 festgehalten.

Um nun die Daten aus HITRAN2012 überprüfen zu können, müssen diese auf mehr signifikante Stellen genau angegeben werden. Die verfügbaren Daten lauten für die einzelnen Linien [89]:

- Linie 1 – $4544,430166 \text{ cm}^{-1}$
- Linie 2 – $4544,489359 \text{ cm}^{-1}$
- Linie 3 – $4544,523590 \text{ cm}^{-1}$

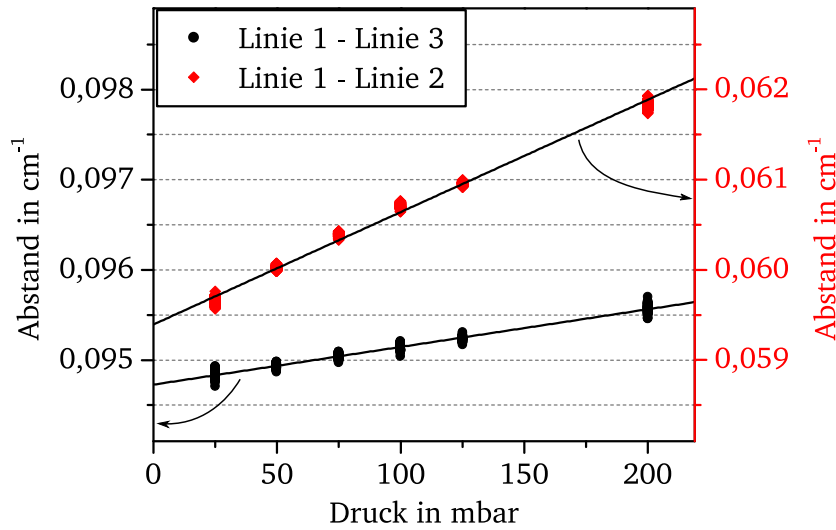


Abbildung 4.26: Die Abstände der Absorptionslinien zueinander zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Druck. Dabei vergrößert sich der Abstand zwischen den beiden äußeren Linien weniger stark, als der Abstand zwischen Linie 1 ($4544,43 \text{ cm}^{-1}$) und Linie 2 ($4544,49 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 4.10: Die Abstände der Absorptionslinien zueinander, ohne Einfluss des Drucks, wurden durch Extrapolation der gemessenen Werte bis 0 mbar ermittelt. Die Steigung der Extrapolationsgeraden entspricht der Druckabhängigkeit der Abstände, die in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ hier ebenfalls angegeben ist.

	Linie 1 ↔ Linie 3	Linie 1 ↔ Linie 2
Vakuum-Abstand in cm^{-1}	0,09473	0,05939
Druckabhängigkeit in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,00423	0,01263

Die Linienpositionen von Linie 1 und Linie 3 werden zu jeweils gleichen Teilen angepasst, so dass der gemessene Abstand erreicht wird. Anschließend wird die Position von Linie 2 ausgehend von Linie 1 errechnet. Die Messungen zeigten außerdem, dass die Abstände zwischen den Linien 1 und 2, sowie 1 und 3 sich mit zunehmendem Druck vergrößerten. Da die Druckverschiebung üblicherweise eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen ist, sind die Werte meist negativ [63]. Daher wird hier als Druckshift der Linie 1 der Wert angenommen, um den sich der Abstand zwischen Linie 1 und 2 vergrößert. Da sich der Abstand zwischen Linie 1 und 3 jedoch weniger stark ändert, wird die entsprechende Differenz der Linie 3 als Druckshift zugeordnet. Linie 2 erhält somit keinen Druckshift. Die Ergebnisse dieser Beobachtung werden in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Da es sich hierbei nicht um absolute Messungen handelt, kann die Unsicherheit der Werte nicht verbessert werden. Die Unsicherheit der Linienposition der Linie 2 kann jedoch auf den gleichen Wert wie bei den äußeren Linien gesenkt werden, da der Wert durch Vergleich mit diesen bestätigt werden konnte. Die Verwendung von $d_{\text{air,rel}}$ sollte mit Bedacht erfolgen, beispielsweise nur bei TDLAS-Messungen, bei denen die relativen Positionen und Druckshifts wichtiger sind als ihre Absolutwerte. Die Korrekturen der Linienpositionen erscheinen jedoch plau-

sibel, da die Änderungen alle innerhalb der ursprünglichen Unsicherheit der Werte aus der HITRAN2012-Datenbank liegen (vgl. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.11: Auf Basis des gemessenen Vakuum-Abstands der Linien zueinander wurden die Positionen der drei Linien geringfügig angepasst. Die Änderungen sind dabei kleiner als die in HITRAN2012 angegebenen Unsicherheiten der Linienpositionen. Da keine Referenzmessung für einen absoluten Bezug der Wellenzahl durchgeführt wurde, kann nur ein relativer Druckshift der Linien zueinander aus der Druckabhängigkeit des Abstandes errechnet werden.

	Linie 1	Linie 2	Linie 3
$\tilde{\nu}_c$ in cm^{-1}	4544,42951	4544,48890	4544,52424
$d_{\text{air,rel}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	−0,01263	0	−0,00840

4.4 Vergleich mit der Literatur und Validation

Während der vorangegangenen Liniendatenbestimmung sollten die Unsicherheiten der Linienstärken S , der Stoßverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ sowie der Temperaturkoeffizienten n_{air} der drei Absorptionslinien von Ammoniak bei 2200,5 nm im Vergleich zu den Literaturwerten verbessert werden. Dies soll das Linienmodell der drei Ziellinien derart verbessern, dass die Unsicherheit der Konzentrationsmessung ebenfalls verringert werden kann. Im Labor war es mit Hilfe der selbst entworfenen und gebauten Absorptionssmesszelle möglich, die drei Absorptionslinien getrennt voneinander zu untersuchen. Die Messungen fanden sowohl im Vakuum als auch bei Überdruck statt, ebenso wurde bei Temperaturen bis 540 K gemessen. Dies ermöglichte die Bestimmung aller genannten Linienparameter. Zusätzlich konnten die Linienpositionen $\tilde{\nu}_c$ innerhalb der bereits angegebenen Unsicherheiten validiert und ein relativer Druckshift $d_{\text{air,rel}}$ angegeben werden. Eine Zusammenfassung aller Parameter bietet Tabelle 4.12.

Durch Vergleich mit den Angaben aus HITRAN2012 wird deutlich, dass die Linienpositionen sich innerhalb der drei signifikanten Stellen nicht geändert haben. Dies entspricht der ursprünglichen Unsicherheit der Angaben, welche somit als validiert angenommen werden können. Die Linienstärken können nun mit einer Unsicherheit von ca. 2 % angegeben werden. Dabei liegen die gemessenen Werte deutlich innerhalb der für die Literaturwerte angegebenen Unsicherheiten. Die Literaturwerte konnten somit bestätigt und die Unsicherheit signifikant verbessert werden. Die Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und $\hat{\gamma}_{\text{air}}$ waren ohne Unsicherheit angegeben. Den Messwerten kann jedoch teilweise sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten attestiert werden, während die Abweichung nie größer als 10 % wird. Die Datenlage konnte somit auch hier deutlich verbessert werden. Bezüglich der Temperaturkoeffizienten fällt auf, dass die Messwerte hier zumindest für Linie 1 und 3 um 15 % bzw. 25 % von den Literaturwerten abweichen. Ebenso finden sich für diesen Parameter durchschnittlich die größten errechneten Unsicherheiten. Generelle Trends dieses Linienparameters finden sich jedoch sowohl in den Messdaten als auch in den Literaturwerten wieder. Aus diesem Grund können die gemessenen Werte zur Modellbildung

Tabelle 4.12: Selbst bestimmte Linienparameter des NH_3 -Absorptionstripels bei 2200,5 nm. Angegeben sind die Mittenfrequenz des Absorptionsübergangs als Wellenzahl $\tilde{\nu}_c$, die Linienstärke S , die Verbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_{\text{self}}$ und $\hat{\gamma}_{\text{air}}$, der Temperaturkoeffizient ϑ_{air} und ein relativer Druckshift $d_{\text{air,rel}}$. Dieser sollte nur für Messungen auf Basis relativer Wellenzahlskalen verwendet werden. Die Werte gelten jeweils für die HITRAN-Referenztemperatur von 296 K.

Linie	diese Arbeit			HITRAN2012		
	1	2	3	1	2	3
$\tilde{\nu}_c$ in cm^{-1}	4544,430	4544,489	4544,524	4544,430	4544,489	4544,524
$\Delta\tilde{\nu}_c$	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	< 0,001
S in $10^{-22} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$	11,808	10,698	6,536	11,71	9,786	6,696
ΔS	2,13 %	2,18 %	2,20 %	< 20 %	≥ 20 %	< 20 %
$\hat{\gamma}_{\text{self}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,823	1,084	0,633	0,916	1,086	0,676
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{self}}$	0,9 %	4,8 %	5,2 %	—	—	—
$\hat{\gamma}_{\text{air}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	0,1574	0,1649	0,1396	0,1582	0,1794	0,1324
$\Delta\hat{\gamma}_{\text{air}}$	2,8 %	2,7 %	6,8 %	—	—	—
ϑ_{air} in —	0,84	0,97	0,77	0,73	0,95	0,62
$\Delta\vartheta_{\text{air}}$	10,0 %	8,7 %	4,2 %	—	—	—
$d_{\text{air,rel}}$ in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	−0,01263	0	−0,00840	0	0	0

verwendet werden. Bei den aufgelisteten Druckshifts $d_{\text{air,rel}}$ handelt es sich wie beschrieben um einen Parameter, der die relative Verschiebung der drei Linien zueinander beschreibt. Diesem Wert steht kein Literaturwert gegenüber, mit dem ein Vergleich möglich wäre. Aus diesem Grund wird für diesen Parameter keine Unsicherheit angegeben.

Die Formfunktion, die sich aus allen Parametern in Tabelle 4.12 zusammensetzt, hat direkten Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung, wenn die Linienform nicht iterativ an die Messdaten angepasst werden kann. Die Anwendung dieser Formfunktion auf Messdaten soll im Folgenden mit der Verwendung der HITRAN2012-Daten verglichen werden.

In den Abbildungen 4.27 und 4.28 werden Messdaten verschiedener Zustände in der Messzelle dargestellt. Die dargestellten Formprofile gehen aus den drei Voigt-Profilen der Ammoniak-Ziellinien hervor, deren Freiheitsgrade auf die Linienfläche und die absolute Position der gesamten Form eingeschränkt sind. Die Gauß- und Lorentz-Breiten sind jeweils berechnet, wie auch die relativen Positionen der Linien zueinander aus den Linienparametern resultieren. Jeweils in rot dargestellt basiert das Formprofil auf Linienparametern aus HITRAN2012 und in blau auf den in dieser Arbeit bestimmten Parametern. Die Abbildungen zeigen, dass beide Parametersätze die Formprofile ähnlich gut abbilden können. Bei separierten Linien bilden die selbst bestimmten Parameter das gemessene Formprofil etwas besser ab, als die HITRAN2012-Parameter. Dieser Sachverhalt kehrt sich bei vollständiger Überlagerung der Linien in Abbildung 4.28 jedoch um. Eventuelle Nachteile der selbst bestimmten Parameter drücken sich jedoch nur in der Standardabweichung des Residuum aus. Richtet man das Augenmerk auf die errechneten Konzentrationen, so

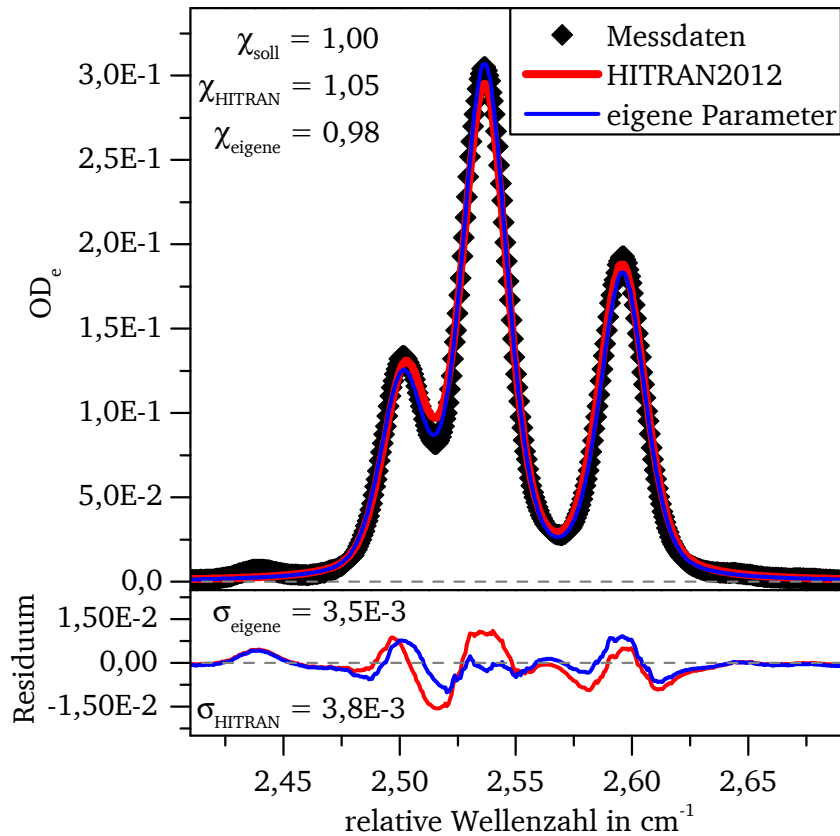


Abbildung 4.27: Bei 530 K fließt reines Ammoniak gedrosselt durch die Messzelle, wodurch ein Absolutdruck von 14,5 mbar resultiert. Die Temperatur wird dabei durch den kühlenden Effekt einströmenden Ammoniaks mit ± 4 K inhomogener, als bei Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht, jedoch zerfällt weniger Ammoniak durch die kürzere Verweilzeit in der Messzelle. Die angepassten Formprofile basieren auf den HITRAN2012-Daten (rot) und auf den in dieser Arbeit bestimmten Linienparametern (blau).

liegen diese für die selbst bestimmten Parameter stets näher am erwarteten Wert. In den Abbildungen 4.27 und 4.28 liegen die Messwerte basierend auf HITRAN2012-Daten um 5 % bzw. 6 % vom Erwartungswert entfernt, während die selbst bestimmten Parameter zu Konzentrationsfehlern von 2 % bzw. 0,2 % führen. Insbesondere die Messung bei 1000 mbar spiegelt die Situation einer Anwendung an einem Heißgasprüfstand wieder, da durch die Verbreiterung bei Umgebungsdruck sich alle drei Linien überlagern werden. Eine getrennte Betrachtung der Linien ist dann ohnehin nicht mehr möglich und die Anpassung des Formprofils muss mit eingeschränkten Freiheitsgraden geschehen. Um die Validität der Parameter jedoch auch bei hohen Temperaturen abschätzen zu können, wurde die Messung bei 530 K mit Ammoniak im Durchfluss durchgeführt. Ein Ammoniakzerfall, wie er in Abbildung 4.25 dokumentiert wurde, fällt dabei weniger ins Gewicht, als bei Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht. So kann auch bei 530 K eine Konzentration nahe 100 %_V gemessen werden. Die konsequente Überschätzung der Konzentration bei Benutzung der HITRAN2012-Daten ist im Wesentlichen auf die dort zu geringe Linienstärke der mittleren Linie zurückzuführen. Das Linienmodell profitiert demnach hauptsächlich von

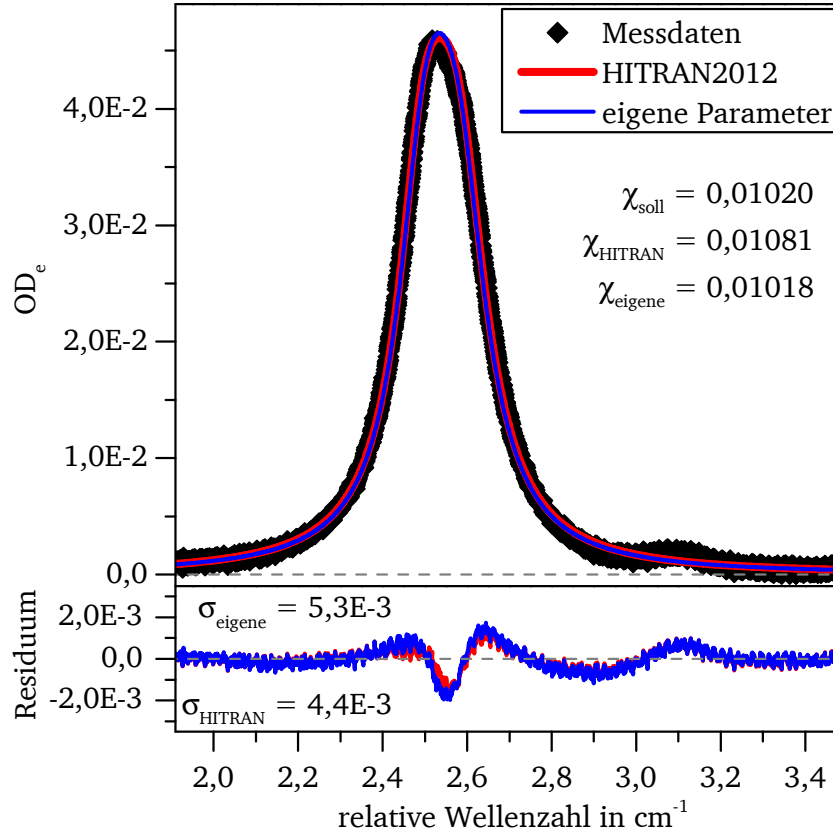


Abbildung 4.28: Die Messdaten basieren auf der Mischung, die für die Bestimmung der Luftverbreiterungskoeffizienten hergestellt wurde. Dementsprechend wird eine Konzentration von $\chi_{\text{NH}_3} = 0,01020$ angenommen. Es herrschen 296 K und 1000 mbar in der Messzelle, wodurch sich die Absorptionslinien vollständig überlagern. Die dargestellten Formprofile vergleichen die HITRAN2012-Daten (rot) mit den in dieser Arbeit bestimmten Linienparametern (blau).

der Verbesserung dieses Parameters. Die weiteren verbesserten Linienparameter können die Messdaten nicht signifikant besser abbilden, führen jedoch in Summe zur genaueren Konzentrationsbestimmung. Da nicht der gesamte mögliche Temperaturbereich bis 800 K während der Labormessungen abgedeckt werden konnte, kann hier nur eine Abschätzung der Gesamtunsicherheit der Konzentrationsmessung getroffen werden. Im vorliegenden Fall wird die Konzentration maximal um 2 % falsch gemessen. Dabei sind die Linienstärken für die Konzentrationsbestimmung wichtiger, als die Linienform exakt zu treffen. Allerdings ist auch zu beachten, dass die Linienstärken mit dem gleichen Aufbau bestimmt wurden. Der mögliche Fehler der Linienstärke wird somit durch die gleichermaßen fehlerhafte Bestimmung der Absorptionslänge, auf der ihre Bestimmung basierte, wieder ausgeglichen. Bei einem Einsatz des Spektrometers in einem anderen Aufbau würden sich beide Fehler jedoch statistisch addieren. Abschließend wird daher bis 550 K eine Unsicherheit der absoluten Konzentrationsmessung von 5 % geschätzt, während darüber im Temperaturbereich bis 800 K von 10 % Unsicherheit ausgegangen wird.

Kapitel 5

Aufbau des Spektrometers

Auf dem Weg hin zu einem TDLAS-Spektrometer, das in-situ in SCR-Abgasumgebungen Ammoniakkonzentrationen messen kann, sind bereits wesentliche Schritte beschrieben worden. Die Absorptionslinien sind auf ca. 2200 nm festgelegt und ihre spektroskopischen Parameter wurden vermessen. Darauf basierend wurden die allgemein für ein TDLAS-Spektrometer benötigten Einzel-Komponenten beschafft:

Funktionsgenerator	Agilent 33220A
Lasertreiber	Thorlabs PRO8000 mit <ul style="list-style-type: none">- LDC 8002 Laserbetriebsmodul- TED 8020 Temperaturregelmodul
Laser	nanoplus DFB-Laser, 2201 nm, 2 mW, fasergekoppelt
Detektor	Hamamatsu G12183-010K, InGaAs-Photodiode
Verstärker	Femto DHPCA-100, Transimpedanzverstärker
Datenerfassung	National Instruments PXIe-1082 mit <ul style="list-style-type: none">- NI PXIe-6124: 4-Kanal, 4 MS/s, 16-bit A/D-Wandler
Temperatur	National Instruments cDAQ-9178 mit <ul style="list-style-type: none">- NI 9213: 16-Kanal, 75 S/s, 24-bit A/D-Wandler
Druck	Keller 35 X HTC Drucktransmitter 0–10 bar

Grundsätzlich ist mit diesen Komponenten eine Messungen von Ammoniakkonzentrationen möglich, solange das Licht des Lasers durch das Messvolumen geleitet und auf den Detektor abgebildet werden kann. Die aufgezählten Komponenten sind allesamt hochempfindliche Präzisionsinstrumente, die zur Verwendung in Laborumgebungen konzipiert wurden. Entsprechend können sie nicht übermäßiger Hitze oder Verschmutzung ausgesetzt werden. Die Applikation an einem Abgasprüfstand erfordert demnach optische Zugänge, damit das Licht in den Abgastrakt hinein und wieder heraus gelangen kann, während die restlichen Komponenten räumlich getrennt betrieben werden. Aus der Kommunikationstechnik sind Glasfasern als Lichtwellenleiter bekannt, die für den nahinfraroten Spektralbereich um 1500 nm optimiert sind. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Lichtwellenleiter ermöglicht inzwischen auch die Übertragung anderer Spektralbereiche zwischen 300 nm und 5500 nm. Daher eignen sich Glasfasern auch für dieses Spektrometer, um Licht vom

Laser bis an den Messort und wieder heraus zu führen. Auch der Aufbau minimalinvasiver Sonden ist damit möglich. Die Anforderungen an den Zugang gehen dabei jedoch weit über die üblichen Betriebsbedingungen hinaus, für welche Glasfasern konzipiert und spezifiziert werden. Sie lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Einkoppeln von Licht in das Abgasrohr
- Auskoppeln von Licht und Abbilden auf den Detektor
- Abdichtung des Messvolumens gegen die Umgebung
- Temperaturbeständigkeit bei Gastemperaturen bis 800 K
- Chemische Beständigkeit gegen Abgaskomponenten, hauptsächlich NH_3
- Minimale Störung der Gasströmung

Die Ein-/Auskopplung erfordert ein optisches System, welches die Umgebungsbedingungen im Abgas ertragen kann und zusätzlich robust gegenüber Wärmeverzug und Strahlablenkung ist. Für den Einsatzzweck an einem Abgasprüfstand wurden deshalb in dieser Arbeit optische Sonden konstruiert, die das Spektrometer zusammen mit den bereits genannten Komponenten komplettieren. Die Einsatzfähigkeit des optischen Systems wurde in mehreren Versuchen an Heißgasprüfständen und am Abgasstrang eines Forschungsdieselmotors getestet. Der Entwurf wurde dabei kontinuierlich weiterentwickelt. Der endgültige Aufbau wird im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

5.1 Entwurf der Messsonden

Das Laserlicht wird zwischen Laser und Messvolumen durch Singlemodefasern übertragen. Diese haben den Vorteil, dass keine Modendispersion auftritt und daher auch keine zeitliche oder räumliche Verzerrung des eingekoppelten Spektrums. Die Einkopplung geschieht herstellerseitig bereits innerhalb des Lasergehäuses in eine Nufern SM1950 Faser. Diese hat einen germaniumdotierten Kern mit Durchmesser $7\text{ }\mu\text{m}$ und einen Mantel aus reinem Quarzglas mit Durchmesser $125\text{ }\mu\text{m}$. Die Numerische Apertur beträgt $NA = 0,2$. Für die weitere Lichtverteilung wird die SM2000-Faser von Thorlabs genutzt. Die Faser besitzt einen sehr ähnlichen Aufbau mit dem Unterschied eines größeren Kerndurchmessers von $11\text{ }\mu\text{m}$ und einer Numerischen Apertur von $NA = 0,11$. Trotz der kleiner werdenden Numerischen Apertur ist eine Einkopplung aus der SM1950 in die SM2000 problemlos möglich, da der theoretische Modenfelddurchmesser nach Gleichung 2.30 abgeschätzt von $8,9\text{ }\mu\text{m}$ auf $16,2\text{ }\mu\text{m}$ anwächst. Die Dämpfung in der SM2000-Faser beträgt für die gewählte Wellenlänge von 2200 nm etwa $-0,15\text{ dB/m}$, sodass labortypische Strecken über mehrere Meter ohne nennenswerte Verluste überbrückt werden können.

Nach der Übertragung des Lichts hin zum Messvolumen breitet es sich darin als freier Strahl aus. Ohne eine Auskoppeloptik würde das Licht unter einem Öffnungswinkel $\Theta = 6,3^\circ$ aus der Faser austreten. Schon nach 10 cm hätte der Strahl demnach einen Durchmesser von über $1,1\text{ cm}$. Die für die tomographische Auswertung getroffene Annahme, dass die räumliche Ausdehnung des Laserstrahls vernachlässigbar klein ist, gilt dann nicht mehr. Zudem nimmt die Intensität des Lichts ab, sodass das Signal-Rausch-

Verhältnis im Vergleich zu einem kollimierten Strahl schlechter wird, wenn nicht durch eine relativ große Sammeloptik sämtliches Licht auf den Detektor abgebildet wird. Aus diesem Grund wird eine Kollimationsoptik am Ende der Singlemode-Faser benötigt. Übliche Faserkollimatoren bestehen aus einer Halterung für die Glasfaser, aus der das Licht divergent austritt und einer vorgesetzten Sammellinse, die den Lichtstrahl kollimiert. Relativ große Abmessungen sowie Kosten, zusätzliche potentiell reflektierende Grenzflächen und zumeist für die Anwendung in Abgassystemen inkompatible Materialien schließen kommerzielle Faserkollimatoren dieser Bauart aus. Alternativ existieren Lösungen, bei denen eine Linse direkt mit der Singlemode-Faser verbunden wird. Es kommen dazu sowohl geschliffene Linsen als auch Gradientenindexoptiken zur Anwendung und die Verbindung kann eine Klebe- oder Schweißverbindung sein. Die zu erwartenden Temperaturen im Messvolumen direkt an der Linsenoberfläche überschreiten jedoch die Herstellerspezifikationen weit. Eine Diffusion der Dotierungsatome in den Gradientenindexoptiken erscheint möglich und würde die Kollimationseigenschaften auf Dauer verändern. Genauso kann eine Klebung mit den üblichen Epoxidharzen an dieser thermisch hoch belasteten Stelle nicht bestehen. Aus diesem Grund wird eine Quarzglas-Stablinse mit asphärisch geschliffener Oberfläche verwendet, die per Laserschweißverfahren direkt mit der Singlemode-Faser verbunden ist. Jedoch liegt auch hier die herstellerseitig angegebene maximale Betriebstemperatur mit 85 °C weit unterhalb der geforderten Temperaturbeständigkeit. Ebenfalls nicht optimal ist die ausschließlich mögliche Verwendung von SMF-28-Faser, die für die Telekommunikationswellenlängen von 1310 nm und 1550 nm spezifiziert und optimiert ist und im Wellenlängenbereich von 2200 nm größere Verluste aufweist, als die SM2000. Obwohl laut Hersteller die SM2000-Faser als kompatibel zur SMF-28-Faser entwickelt wurde, kommt es bei der Übertragung von SM2000 in SMF-28 zu erhöhten Koppelverlusten. Der Kerndurchmesser von 8,2 µm und die Numerische Apertur von $NA = 0,14$ führen nach Gleichung 2.30 zu einem Modenfelddurchmesser von 12,9 µm, sodass eine sprunghafte Verringerung an der Übergangsstelle stattfindet, mit der diese Verluste einhergehen. Die Eignung und Leistung der Kombination aus Singlemode-Faser und asphärischer Linse wird im folgenden Abschnitt untersucht.

5.1.1 Charakterisierung der Kollimationsoptik

Da die Singlemodefaser SMF-28 mit der verschweißten Linse in SCR-Umgebungen verwendet werden soll, wird sie zumindest im Bereich der Auskoppellinse Temperaturen nahe der maximalen Gastemperatur von 800 K ausgesetzt sein. Die Einsatztemperatur der Faser von maximal 380 K liegt hingegen weit darunter. Mantel und Kern der Faser bestehen aus unterschiedlich dotiertem Quarzglas, wobei der Hersteller keine Angaben über die Dotierung macht. Darüber befindet sich ein Kunststoffüberzug. Die Vermutung liegt nahe, dass die maximale Betriebstemperatur allein durch den Kunststoffüberzug beschränkt wird, da die Linse selbst nur aus Glas besteht und durch das Schweißverfahren auch keine Klebstoffe verwendet werden. Die maximale Betriebstemperatur von Quarzglas gehört mit 1270 K zu den höchsten aller optischen Gläser [30] und ist damit auch für den Einsatz in SCR-Umgebungen ausreichend hoch. Aus diesem Grund wird die Leistung der Singlemode-Faser unter Temperatureinfluss nachfolgend untersucht. Dazu wird eine SMF-28-Faser durch einen Ringofen mit 1 m Länge geführt und der Ofen aufgeheizt. Gleichzei-

tig wird Laserlicht des 2200 nm DFB-Lasers durch die Faser geleitet und die Signalstärke gemessen. Der Verlauf dieses Experiments wird in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Ofen wird nacheinander auf 570 K, 770 K und 970 K aufgeheizt und dort jeweils mindestens 1 h gehalten. Die Transmission sinkt dabei zunächst nur um wenige Prozent. Während der Aufheizung auf 770 K sinkt die Transmission rapide um bis zu 60 %, um dann während der Haltezeit annähernd exponentiell wieder auf über 90 % des Wertes bei Raumtemperatur anzusteigen. Ein weiterer Temperaturanstieg auf 970 K lässt die Transmission auf etwa 50 % des Ausgangswertes absinken. Auch nach einem langsamen Abkühlprozess verbleibt die Transmission auf diesem Wert. Die Glasfaser ist demnach dauerhaft geschädigt, aber weiterhin funktionsfähig.

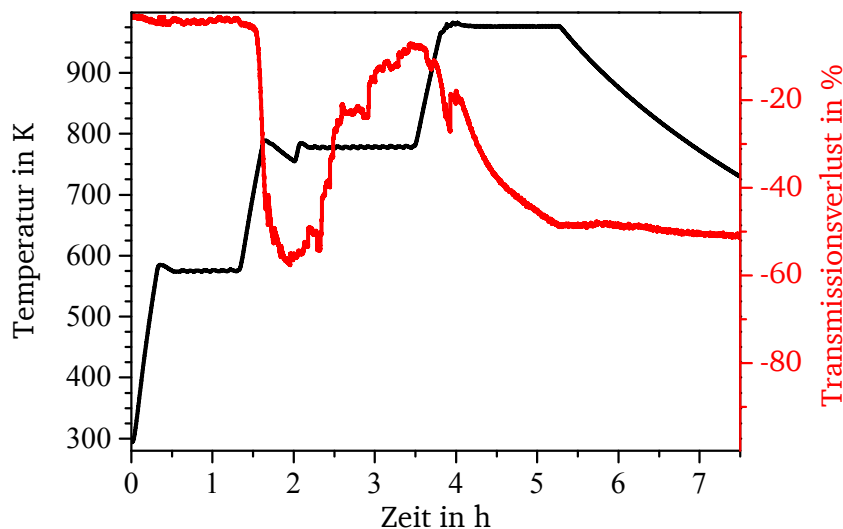


Abbildung 5.1: Eine SMF-28-Faser wird durch einen 1 m langen Ringofen gelegt und durchstrahlt. Der Zeitverlauf zeigt die stufenweise Erhöhung der Ofentemperatur bis zum Maximalwert von 970 K und die gleichzeitig gemessene Intensität bezogen auf den Ausgangswert. Während eine Temperatur von 570 K noch keine deutliche Beeinflussung der Transmission nach sich zieht, schädigt eine Temperatur von 770 K die Faser zumindest temporär. Weitere Erhitzung führte zu dauerhafter Schädigung und Transmissionseinbußen um ca. 50 %.

Für die dauerhaft herabgesetzte Transmission werden Diffusionsprozesse der Dotierungsatome verantwortlich gemacht, durch die die Qualität des Brechungsindexverlaufs innerhalb der Faser beeinträchtigt werden könnte. Die Lichtleitung im erhitzten Bereich verläuft dadurch nicht mehr gleichmäßig und die Intensität nimmt mit zunehmender Lauflänge stärker ab, da häufige Änderungen der Modenform auftreten. Da bei 770 K jedoch keine übermäßige Schädigung zu erkennen ist, kann die Glasfaser in SCR-Umgebungen eingesetzt werden. Mit gewissen Transmissionseinbußen ist allerdings zu rechnen, wenn auch beachtet werden muss, dass die Faser nicht wie im Experiment über eine Länge von 1 m solch hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Da die schützende Kunststoffbeschichtung der Glasfaser fehlt, muss eine Biegebelastung der Faser im erhitzten Bereich durch konstruktive Maßnahmen weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Kollimationsoptik wie auch die Faser sind nicht für die genutzte Zielwellenlänge von 2200 nm spezifiziert, weshalb die Abschwächung des Lichts und die Kollimation des Laserstrahls in diesem Spektralbereich untersucht werden muss. Da der Brechungsindex von Quarzglas mit zunehmender Wellenlänge abnimmt [61], ist mit verminderter Leistung der Optik zu rechnen. Um die Kollimation des Laserstrahls zu vermessen wird in Abständen von 50 mm bis 250 mm ein Strahlprofil in zwei orthogonalen Raumrichtungen ermittelt. Dazu wird ein Strahlprofil-Messgerät des Typs Thorlabs BP104IR2 genutzt. In Abbildung 5.2 wird die normierte Intensität des Strahls in einer Raumrichtung und zusätzlich eine angepasste Gauß-Funktion dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Strahl sich mit zunehmender Lauflänge aufweitet. Für jeden Messpunkt kann so ein $\frac{1}{e^2}$ -Durchmesser für zwei orthogonale Schnitte ermittelt werden. Die Messungen ergeben einen mittlere Divergenzwinkel des ausgekoppelten Laserstrahls von $\Theta = 0,11^\circ$. Dabei beträgt der Durchmesser des Strahls in einer Entfernung von 10 cm nach Austritt im Mittel 0,91 mm. Der kleine Durchmesser des Strahls und die geringe Aufweitung rechtfertigen die Annahme, die räumliche Ausdehnung des Strahls vernachlässigen zu können. Messungen der Dämpfung der SMF-28-Faser ergeben bei 2200 nm einen Wert von 0,5 dB/m, welcher akzeptabel für die Übertragung über eine kurze Strecke ist.

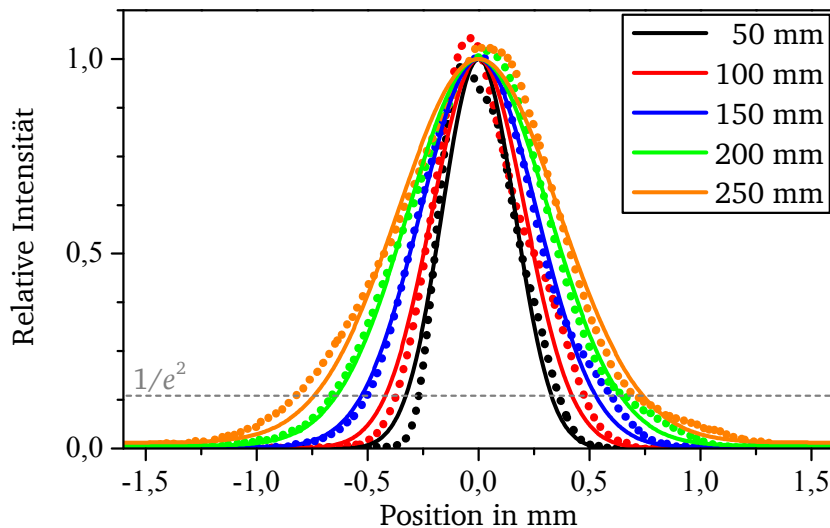


Abbildung 5.2: Schnitte durch das Strahlprofil des Laserstrahls nach dem Austritt aus der Kollimationslinse ähneln einem Gauß-Profil. Dies trifft umso besser zu, je größer der Abstand zu der Linse ist. Der $\frac{1}{e^2}$ -Durchmesser nimmt dabei kontinuierlich von 0,7 mm im Abstand 50 mm zu, die Divergenz beträgt etwa $\Theta = 0,11^\circ$.

5.1.2 Konstruktion der Einkoppelsonde

Bisher wurde gezeigt, dass die Glasfaser mit verschweißter Kollimationslinse prinzipiell den Bedingungen in einem Abgasprüfstand standhalten kann und die Lichtleitung und Strahlformung ausreichend gut funktionieren. Nun wird eine minimalinvasive Sonde benötigt, die diese Optik bis an die Gasströmung heranzuführt. Diese muss die gleichen Anforderungen an die Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit erfüllen und dabei das Messvolumen

gegen die Umgebung abdichten. Die Konstruktion weist wenige Einzelteile auf, um den Fertigungs- und Montageaufwand bei der Herstellung einer Stückzahl im unteren zweistelligen Bereich gering zu halten. Die Sonde besteht, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, aus einem Metallrohr aus Edelstahl mit Außendurchmesser von 4 mm. Um die Stablinse mit dem Außendurchmesser von 1,25 mm möglichst axial ausrichten zu können, wird zusätzlich ein Edelstahl-Kapillarrohr mit Innendurchmesser 1,4 mm verbaut. Die Kapillare wird im Bereich der Stablinse mit dem Außenrohr hartverlötet. Anschließend wird der Bereich mit hochtemperaturbeständigem Wasserglas aufgefüllt (Verbatec HT 1500) und dann die Linse eingeklebt. Auf der Faserseite wird an das Außenrohr ein Edelstahl-Faserschutz mittels Hochtemperaturepoxy 353ND angebracht, an den sich der Faserstecker der Bauform FC/APC anschließt. Die stabförmige Sonde kann auf diese Weise mit handelsüblichen Prozessdurchführungen fixiert und abgedichtet werden.

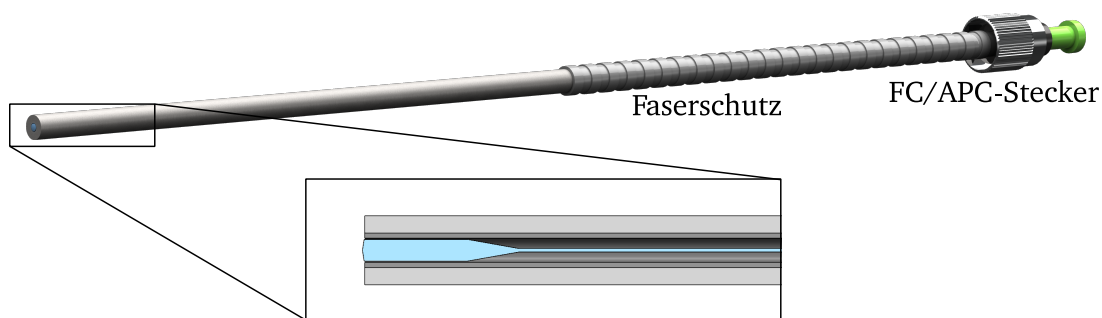


Abbildung 5.3: Die Einkoppelsonde besteht aus einem Außenrohr mit 4 mm Außendurchmesser und einem inneren Kapillarrohr, die beide prozessseitig miteinander hartverlötet werden. Die Stablinse wird mit bis 1500 °C beständigem Wasserglas in die Kapillare eingeklebt und zur Abdichtung und Stabilisierung damit hinterfüllt. Dem starren Rohr schließt sich ein flexibler Edelstahl-Faserschutz an, der mit dem FC/APC-Faserstecker verklebt wird.

5.1.3 Auslegung der Detektionsoptik

Der Spektrometerentwurf sieht eine Positionierung der Detektionsoptik direkt gegenüber der Einkoppeloptik und einen einfachen Strahldurchgang durch das Messvolumen vor. Auf der Detektionsseite soll durch eine Multimode-Faser das Licht wieder aus dem Messvolumen herausgeführt werden. Multimode-Fasern besitzen oft einen Mantel aus Kunststoff, der vor der Anwendung an einem Heißgasprüfstand entfernt werden muss. Der verbleibende Glaszylinder ist zwar prinzipiell in der Lage, Licht zu führen, jedoch kann es je nach Brechungsindex des Glases auch bei einem Grenzwinkel $\Theta_k > 45^\circ$ zu Totalreflexion an der Außenfläche der Faser kommen. Dies würde rechnerisch für Brechungsindizes $n > 1,4142$ auch an der Stirnfläche der Multimode-Faser zu Reflexionen führen, was unerwünschte Interferenzen zur Folge hätte. Da ein Faserkern aus Quarzglas bei 2200 nm undotiert bereits einen Brechungsindex $n = 1,435$ [61] besitzt, tritt dieser Effekt auf. Daher wird die Faser FG910LEC von Thorlabs verwendet, die einen Mantel aus fluordotiertem Quarzglas besitzt. Die Hochtemperatureignung ist damit vergleichbar mit der Singlemode-Faser, die ebenfalls nur aus unterschiedlich dotiertem Quarzglas besteht. Die Einkopplung von Licht

in die gewählte Multimode-Faser gestaltet sich durch den großen Kerndurchmesser von $910\text{ }\mu\text{m}$ und eine Numerische Apertur von $NA = 0,22$ sehr einfach, solange der Laserstrahl auf die Stirnfläche trifft. Fehlerhafte Ausrichtung der Einkoppelsonde und der Kollimationslinse darin kann allerdings zu einem Verlust von Lichtleistung führen. Hauptsächlich durch nicht exaktes Einkleben der Stablinse und durch die undefinierte Fixierung in der Prozessdurchführung, aber auch durch Fertigungstoleranzen ist es nicht möglich, den Laserstrahl ohne Justage in jedem Fall auf die Faserstirnfläche zu richten. Zusätzlich kann im Betrieb Wärmeverzug der Bauteile oder Strahlablenkung durch unterschiedlich heiße Gasströmungen dazu führen, dass die Multimode-Faser verfehlt wird. Aus diesem Grund wird eine Sammeloptik benötigt, die die Akzeptanzfläche der Detektionssonde erhöht und dadurch die genannten Fehlerquellen ausgleicht.

Da keine mit der Faser verschweißten Optiken verfügbar sind, wird eine Sammellinse vor der Faser positioniert. Als Linse kommen verschiedene Bauformen wie beispielsweise plankonvexe, bi-konvexe oder Kugellinsen in Frage. Bei der Auswahl muss die Eignung des Linsenmaterials beachtet werden. Grundsätzliche Materialeigenschaften sind dabei der Brechungsindex und die Temperaturbeständigkeit. Die meisten optischen Gläser halten Temperaturen von 800 K stand, wenn auch beispielsweise die maximale Betriebstemperatur des sehr häufig verwendete Borosilikat-Kronglases mit 830 K nur knapp darüber liegt [30]. Da mit höherem Brechungsindex der Optik auch ihr Reflexionsvermögen zunimmt [22], sollte die Linse einen möglichst kleinen Brechungsindex besitzen. In IR-Anwendungen oft verwendetes Kalzium-Fluorid wäre mit einem Brechungsindex von $n = 1,423$ [17] und einer maximalen Betriebstemperatur von 1073 K gut geeignet. Allerdings neigen Fluoride dazu, Wasser zu absorbieren, was zu einer verminderten Transmission führt. Die Anwesenheit von Wasser in SCR-Anwendungen würde dieses Material auf Dauer unbrauchbar machen. Aus diesem Grund wird, wie auch auf der Einkoppelseite, reines Quarzglas als Material verwendet. Die Auswahl aus verschiedenen Formen und Brennweiten wird auf Basis strahlenoptischer Überschlagsrechnungen und Raytracing-Simulationen getroffen. Die Brennweite darf nicht zu kurz sein, weil die Numerische Apertur der Glasfaser beschränkt ist. Eine lange Brennweite wiederum würde die Baugröße der Sonde erhöhen. Die ausgewählte Linse ist eine unbeschichtete bi-konvexe Linse mit einer nominalen Brennweite von $f = 10\text{ mm}$ bei einem Durchmesser von 5 mm . Die 2D-Raytracing-Simulation der Einkopplung in die Multimode-Faser ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Alle Strahlen, die auf die Linsenoberfläche treffen, werden innerhalb des Akzeptanzwinkels, der sich aus der Numerischen Apertur ergibt, auf den Faserkern abgebildet und somit erfolgreich eingekoppelt. In axialer Richtung ergibt sich eine Toleranz von etwa $\pm 1\text{ mm}$ für den Abstand zwischen Linse und Multimode-Faser, innerhalb der sich das Licht zuverlässig einkoppeln lässt.

Die Simulation basiert jedoch auf den Daten des Herstellers, der die Linseneigenschaften für eine Wellenlänge von 588 nm angibt. Die Lichtbrechung von Quarzglas ist bei 2200 nm geringer, wie bereits bei der Einkoppelsonde beschrieben. Daher verlängert sich die Brennweite der Linse und der Winkel außermittig auftreffender Strahlen wird kleiner. Nachdem dies keinen nachteiligen Einfluss auf die Einkopplung hat, muss lediglich die Brennweite der Linse für die genutzte Wellenlänge bestimmt werden. Eine schnelle und einfach umzusetzende experimentelle Methode ist ein sogenannter „knife edge scan“. Dabei wird in

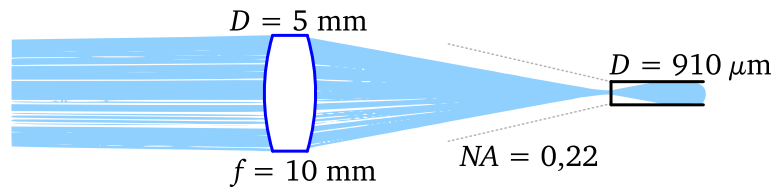


Abbildung 5.4: Die 2D-Raytracing-Simulation zeigt die Einkopplung von Laserstrahlen in die Multimode-Faser. Die Quelle befindet sich 150 mm vor der Linse. Alle auf die Linse auftreffenden Strahlen werden in die Faser eingekoppelt. Gestrichelt dargestellt ist der Akzeptanzkegel der Multimode-Faser FG910LEC. Die Strahltaille liegt etwa bei 11,1 mm hinter der Symmetrieebene der Linse.

mehreren Abständen hinter der Linse eine Rasierklinge schrittweise in den Strahlengang eingeführt und gleichzeitig die Intensität hinter der Klinge gemessen. An der Stelle, an der der Intensitätsabfall am steilsten ist, hat der Lichtstrahl seine Strahltaille und dort liegt naturgemäß auch der „Brennpunkt“ der Linse. Dieses Experiment ergibt für die vorliegende Linse eine Brennweite von 11,1(1) mm bezogen auf die Symmetrieebene der Linse, wodurch die optimale Position der Multimode-Faser hinter der Linse festgelegt ist.

5.1.4 Konstruktion der Detektorsonde

Wie auf der Einkoppelseite wird auf der Detektorseite eine Sonde benötigt, die die Linse vor der Faser wie in Abbildung 5.4 fixiert und diese Anordnung bis an die heiße Gasströmung heranführt. Auch diese Konstruktion zielt auf einfache Montierbarkeit und Robustheit ab, während gleichzeitig möglichst wenig Bauraum eingenommen werden soll. Die gesamte Baugruppe ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Multimode-Faser weist eine Dämpfung in Höhe von etwa $0,3 \text{ dB/m}$ auf und wird möglichst kurz gehalten. Deshalb integriert die Konstruktion direkt die Photodiode, sodass das Licht nach möglichst kurzer Laufstrecke in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Die Multimode-Faser wird wie beschrieben von ihrer schützenden Kunststoffschicht befreit und ist dadurch wenig flexibel. Sie wird daher zum Schutz innerhalb eines Edelstahlkapillarrohrs geführt, wie in den Ausschnitten zu erkennen ist. Auf der Seite der Photodiode sind beide Bauteile mit dem Hochtemperaturepoxy 353ND verklebt, was diese Verbindung auch gasdicht macht. Diese Kapillare wird in das Halterrohr eingeführt und bezüglich der Auflagefläche der Sammellinse ausgerichtet, bevor diese Position ebenfalls am Ende der Photodiode durch eine Klebung fixiert wird. An dieser Stelle kommt abweichend jedoch das hochfeste Loctite 648 zum Einsatz: ein hochfester und temperaturbeständiger Metallklebstoff für Welle-Nabe-Verbindungen. Dieser muss nicht wie der Epoxy im Ofen aushärten, sodass die Sonde nach der Ausrichtung der Faser zum Halterrohr nicht mehr bewegt werden muss, während der Klebstoff aushärtet. Die Sammellinse wird in eine passgenaue Schraubkappe eingesetzt und so vor der Multimode-Faser fixiert. Die Photodiode befindet sich innerhalb des Verbindungselements von Halterrohr und Detektorgehäuse, das beide Bauteile mit Schraubverbindungen zueinander ausrichtet. Sie kommt so nah wie möglich an der Multimode-Faser zum Liegen, damit möglichst viel Licht des sich aufweitenden Strahlkegels die aktive Fläche der Photodiode trifft. Diese Fläche hat einen Durchmesser von 1 mm

und liegt innerhalb des braun dargestellten Gehäuses hinter einer schützenden Glasscheibe. Der Abstand beträgt daher etwa 1,2 mm. An dieser Stelle beträgt der Strahldurchmesser durch die Numerische Apertur von $NA = 0,22$ bereits das 1,6-fache des Durchmessers am Austritt aus der Multimode-Faser. Nimmt man vereinfachend an, dass der Strahldurchmesser bei Austritt dem Kerndurchmesser gleicht, überstrahlen ca. 50 % des Lichts die Detektorfläche, was jedoch nur durch eine Entfernung des Detektorfensters zu verbessern wäre. Die Photodiode ist zusätzlich gegenüber der Längsachse der Multimode-Faser um 8° verkippt, um Interferenzen an dieser Stelle zu minimieren. Die Verringerung der effektiven Fläche durch diese Verkipfung liegt jedoch im Bereich von 1 % und ist daher gegenüber dem Verlust durch Überstrahlen vernachlässigbar. Innerhalb des Detektorgehäuses findet die Konnektierung der Photodiode mit einer Anschlussbuchse statt, sodass direkt ein Kabelstecker angebracht werden kann.

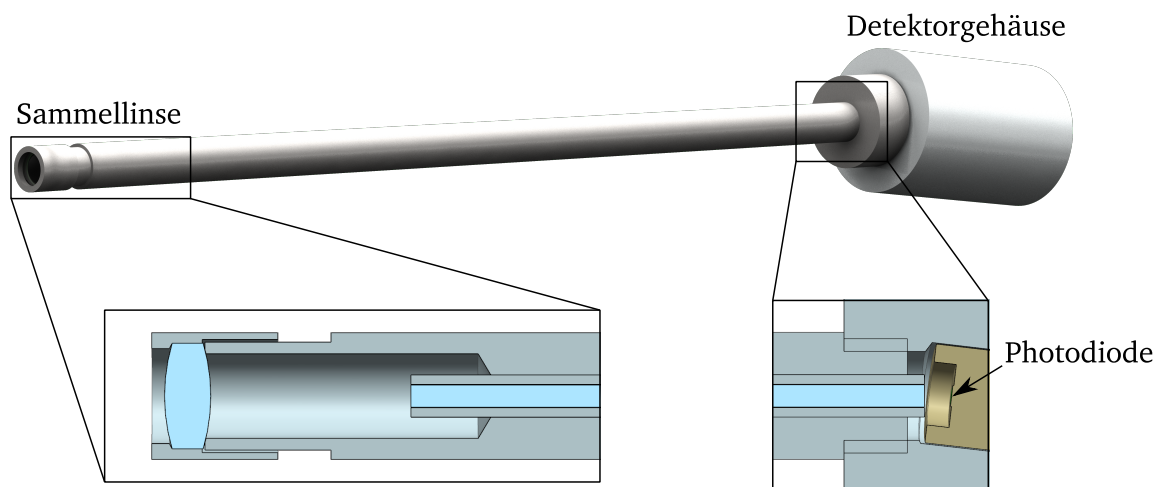


Abbildung 5.5: Die Detektorsonde setzt die optimale Anordnung aus Sammellinse und Multimode-Faser aus der Raytracing-Simulation direkt am Heißgas um. Strahlen, die von einer gegenüberliegenden Einkoppelsonde auf die Sammellinse treffen, werden zuverlässig in die Multimode-Faser eingekoppelt und bis zur Photodiode geleitet. Der Sondenchaft mit einem Außendurchmesser von 6 mm kann durch eine Prozessdurchführung abgedichtet und fixiert werden. Der herausstehende Teil positioniert die Photodiode in einem Abstand von etwa 15 cm zum Heißgasrohr, sodass diese sich nicht unzulässig stark erwärmt.

Die Linse wird an der Stirnfläche durch die umlaufende Kante der Schraubkappe teilweise verdeckt. Die Apertur besitzt dennoch einen Durchmesser von 4,5 mm, sodass die Akzeptanzfläche auf der Detektorseite bezogen auf die Faser alleine um den Faktor 24 vergrößert werden kann. Die Winkel-Fehlausrichtung einer Kollimationsoptik in 12 cm Entfernung kann dadurch bis zu 1° betragen, ohne dass der Laserstrahl durch die Apertur beschnitten wird. Betrachtet man die Kombination aus Linse und Multimode-Faser wie eine einzige Glasfaser, so kann auch ihr ein maximaler Öffnungswinkel zugesprochen werden, unter dem ein einfallender Lichtstrahl noch in die Multimode-Faser eingekoppelt werden kann. Dieser beträgt für die verwendete Anordnung etwa $3,8^\circ$ und ist daher gegenüber dem Akzeptanzwinkel der Faser alleine von $12,7^\circ$ kleiner geworden. Da dieser

Umstand dazu führt, dass letztlich weniger Streulicht auf die Photodiode trifft, ist auch dies als positiv zu bewerten.

Die Verwendung eines Rohres mit 6 mm Außendurchmesser ermöglicht die Abdichtung und Halterung der Sonde mit handelsüblichen Prozessdurchführungen. Die Abdichtung innerhalb der Sonde erfolgt durch den Klebstoff bzw. Epoxy, der auf der vom Prozess abgewandten Seite eingebracht wird. Auf diese Weise ist der Klebstoff nicht der Temperatur des Abgasstroms ausgesetzt und wird lediglich durch Wärmeleitung entlang des Sondenschafts und Konvektion erwärmt. Die Erwärmung des Sondenschafts kann kritisch für die Photodiode sein, da diese eine maximale Betriebstemperatur von lediglich 85 °C aufweist, die auch kurzzeitig nicht überschritten werden darf, während der Klebstoff bis 200 °C und der Epoxy bis 300 °C beständig sind. Der Abstand zum heißgasführenden Rohr muss daher ausreichend groß sein. Eine ausreichende Länge des Schafts wurde in Versuchen ermittelt. Bei einer horizontalen Anordnung oder einer Positionierung des Detektors unterhalb des Messobjekts reichen bereits 10 cm Abstand aus, damit sich die Photodiode bei Höchsttemperatur des Abgasstroms nicht auf über 35 °C erwärmt. In 5 cm Abstand erwärmt sich das Rohr auf etwa 55 °C. Beide Werte gelten bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und müssen bei höheren Umgebungstemperaturen nach oben angepasst werden. Bei einer Positionierung der Detektorsonde vertikal über dem Heißgasrohr liegt die Photodiode im durch Konvektion aufsteigenden Gasstrom. Ohne eine ausreichende Wärmedämmung des Abgas- / Heißgasrohres ist diese Position für die Detektorsonden ungeeignet, da sich das Detektorgehäuse deutlich über 85 °C aufheizt. Werden die Sonden unterhalb oder neben einem Heißgasrohr angeordnet, ist ein Herausstehen von 10 cm ausreichend, sodass die maximale Betriebstemperatur der Photodiode nicht erreicht wird.

5.2 Umsetzung als Mehrkanal-Spektrometer

Da das Spektrometer mehrere Strahlen nutzen soll, um eine Aussage über die räumliche Verteilung der Ammoniakkonzentration treffen zu können, müssen diese in der Messebene angeordnet werden. Dies bedeutet, mehrere Einkoppel- und Detektorsonden werden gleichzeitig betrieben. Zunächst einmal führt dies zur Aufgabe, das eingehende Lichtsignal auf mehrere Kanäle aufzuteilen. Außerdem muss die Anordnung der Sonden hinsichtlich ihrem Einfluss auf Stabilität und Qualität der tomographischen Rekonstruktion geprüft werden, während weitere Randbedingungen berücksichtigt werden müssen.

5.2.1 Aufteilung des Eingangssignals

Um in Singlemode-Fasern eingekoppeltes Licht auf mehrere Kanäle aufzuteilen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die flexibelste ist dabei die Auskopplung, Aufteilung im Freistrahl mit teildurchlässigen Spiegeln, und anschließende Wieder-Einkopplung. Die Einkopplung in Singlemode-Fasern ist jedoch nicht einfach und oft mit großen Verlusten verbunden. Ein solcher Aufbau wird außerdem als wenig robust und daher nicht geeignet bewertet. Alternativ gibt es faseroptische Strahlteiler, die die Lichtaufteilung ohne Auskopplung bewerkstelligen. Dabei werden zwei unterschiedliche Bauformen unterschieden:

FBT - *fused biconical taper* - und PLC - *planar lightwave circuit*. FBT-Strahlteiler bestehen aus 2 bis 4 Fasern, die an einer Stelle unter Zug verdrillt und verschmolzen werden. Die Faserkerne verlaufen dabei über eine Strecke von wenigen Zentimetern nebeneinander. Da das Modenfeld des transportierten Lichts sich auch außerhalb des Faserkerns befindet, wird auf diese Weise Licht von einem in den anderen Faserkern gekoppelt. Der Anteil wird dabei über die Baulänge des Strahlteilers und die Wellenlänge des transportierten Lichts bestimmt [19], wie schematisch auch in Abbildung 5.6 dargestellt wird. Die Dämpfung solcher Strahlteiler liegt sehr niedrig im Bereich unter 1 dB, jedoch müssen sie exakt auf die verwendete Wellenlänge zugeschnitten werden, damit die Aufteilung wie gewünscht erfolgt. Eine Aufteilung auf mehr als 4 Kanäle erfordert mehrere FBT-Strahlteiler in Reihe.

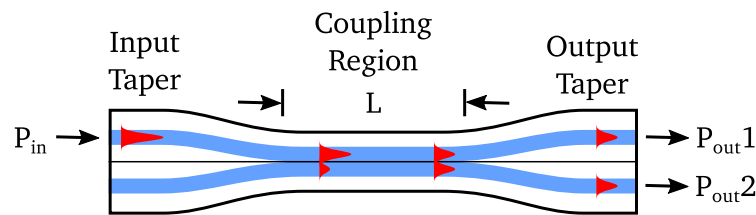


Abbildung 5.6: FBT-Strahlteiler werden durch Verschmelzen einzelner Lichtwellenleiter hergestellt. Die schematische Darstellung der Kopplung innerhalb eines FBT-Strahlteilers zeigt, wie durch die Kopplung der Grundmode von einem Faserkern in den direkt benachbarten Faserkern eine Aufteilung abhängig von der Länge L erzielt wird. (nach [40])

In einem PLC-Strahlteiler kommt eine verzweigte lichtleitende Struktur innerhalb eines Substrates zum Einsatz. Üblich sind Quarzglassubstrate, in denen in einem Photolithographieverfahren durch Dotierung lokal der Brechungsindex verändert wird. Durch die Verzweigung können nahezu beliebige Aufteilungen erzielt werden. Die Lichtwellenleiter werden mittels geeigneter Klebetechniken an die Substrate angebracht. Diese Strahlteiler arbeiten in einem breitbandigen Bereich, allerdings sind die Verluste durch die Ein- und Auskopplung in das Substrat etwas höher als bei FBT-Strahlteilern.

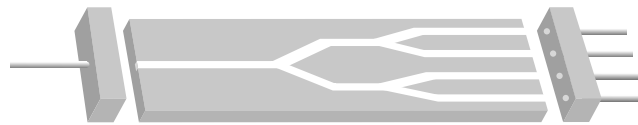


Abbildung 5.7: PLC-Strahlteiler bestehen aus einem Quaderförmigen Substrat, meist aus Quarzglas, innerhalb dessen durch Dotierung Lichtleiterbahnen geschaffen werden. Lichtwellenleiter werden eingangs- und ausgangsseitig mit dem Substrat verklebt. Auf diese Weise sind sehr flexible und breitbandig einsetzbare Strahlteiler herstellbar.

Bei der gewählten Wellenlänge von 2200 nm handelt es sich um einen Spektralbereich, in dem es für Faseroptiken noch großes Entwicklungspotential gibt. Daher war es während dieser Arbeit nicht möglich, einen passenden FBT-Strahlteiler zu beschaffen. Die Aufteilung durch FBT-Strahlteiler für andere Wellenlängen war durchweg sehr ungleichmäßig oder gar nicht möglich. Aus diesem Grund wird ein PLC-Strahlteiler verwendet, dessen Substrat allerdings auch nicht auf die gewünschte Wellenlänge zugeschnitten ist. Durch die

breitbandige Wirkungsweise erfolgt die Aufteilung zwar gleichmäßig, aber große Verluste um 98 % der eingestrahnten Lichtleistung wurden im Betrieb beobachtet.

5.2.2 Anordnung der Strahlen in der Messebene

Die Anordnung mehrerer Strahlen in der Messebene im Abgasstrang erfordert die Berücksichtigung einer Vielzahl konstruktiver Randbedingungen. Darunter fallen zu verhindernde Bauteilüberschneidungen mit umgebenden und spektrometereigenen Bauteilen. Selbstverständlich muss auch die Montierbarkeit aller Komponenten gewährleistet sein. Zusätzlich hat die Strahlanordnung direkten Einfluss auf die Stabilität und Qualität der tomographischen Rekonstruktion [18]. Grundsätzlich kann die Aussage getroffen werden, dass mit einer steigenden Anzahl an Strahlen auch eine bessere Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung möglich ist. Allerdings gilt dies uneingeschränkt nur, wenn die Anzahl sich um eine oder sogar mehrerer Größenordnungen vergrößern lässt. Durch eine Optimierung der Strahlanordnung kann bei sehr wenigen Strahlen ein besseres Ergebnis erzielt werden, als durch eine Vergrößerung um wenige Strahlen [18].

Während die Sonden und alle anderen Bauteile des Spektrometers unabhängig vom Messobjekt eingesetzt werden können, muss die Schnittstelle zwischen Spektrometer und Abgasstrang darauf angepasst werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Schnittstelle mit dem 5,66-Zoll-Katalysator vorgestellt, mit der auch die Messungen in Kapitel 6 durchgeführt werden. Mit anderen Schnittstellen ist ein Einsatz des Spektrometers an alternativen Messobjekten sehr einfach durchzuführen. Die Strahlanordnung kann dann jedoch aufgrund anderer Randbedingungen variieren.

Vor der Positionierung der Strahlen steht die Festlegung ihrer Anzahl. Die Abmessungen des Heißgasrohres mit einem Innendurchmesser von etwa 150 mm und die Größe der Sonden beschränken die Strahlanzahl einerseits. Darüber hinaus muss beachtet werden, wie viele Kanäle die verfügbaren Strahlteiler erzeugen können und wie viel Licht letztendlich pro Kanal zur Verfügung stehen wird. Dabei sind nur Strahlteiler mit Teilungsverhältnissen von 1 auf 2^n zu beziehen, was die Auswahl zusätzlich einschränkt. Da durch geringere Lichtintensität das Signal-Rausch-Verhältnis eines einzelnen Kanals beeinträchtigt wird, kann auch aus diesem Grund keine beliebige Anzahl an Messstrahlen am Messort genutzt werden, ohne die Nachweisgrenze zu verschlechtern. Dies führt auf eine Anzahl von 8 Strahlen, die simultan an diesem Spektrometer eingesetzt werden können.

Die Optimierung der Strahlanordnung von 8 Strahlen ist nicht Bestandteil dieser Arbeit und wird daher nicht detailliert beschrieben. Sie basiert darauf, dass die Messungen anhand verschiedener möglicher Konzentrationsverteilungen simuliert werden. Dazu wird eine bivariate Gauß-Verteilung der Konzentration angenommen. Durch Superposition von bis zu vier Gauß-Verteilungen mit jeweils unterschiedlicher Position und Breite entstehen dadurch über 10 000 Verteilungen, die in virtuellen Messungen mit dem 8-Kanal Spektrometer vermessen werden. Die Rekonstruktion bei unterschiedlicher Strahlanordnung wird dann mit dem Original verglichen und anhand von Qualitätskriterien bewertet. Dabei wird sowohl die Übereinstimmung mit dem Original als auch die Stabilität der Rekonstruktion bei rauschenden Messwerten betrachtet. Insgesamt werden auf diese Weise Anordnungen

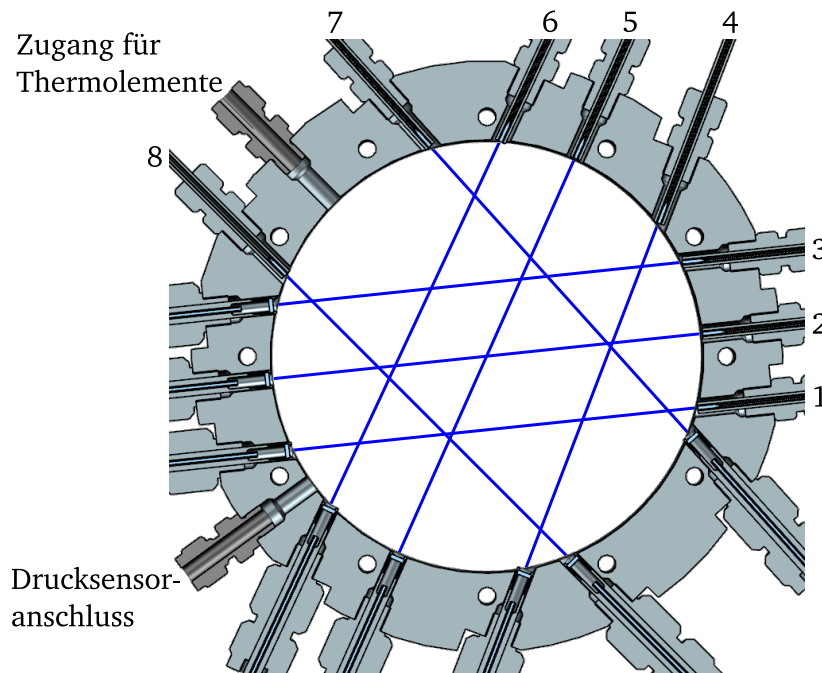


Abbildung 5.8: In der Schnittdarstellung des Sondenhalters erkennt man die Anordnung der 8 Messstrahlen in der Messebene. Ebenso sind die optischen Sonden und alle Prozessdurchführungen dargestellt. Die Sonden stehen nur minimal in den offenen Rohrquerschnitt hinein und stören die Strömung daher kaum. Der Innendurchmesser des Rings beträgt 153 mm und ist damit identisch mit dem des Katalysators, an dem er eingesetzt werden soll.

mit Strahlen aus zwei, drei und vier Richtungen sowie gleichmäßiger und ungleichmäßiger Aufteilung geprüft. Deutliche Vorteile zeigt dabei die möglichst gleichmäßige Aufteilung der 8 Strahlen auf drei Richtungen. Die Ausrichtung der Strahlen zeigt dann nur noch geringes Verbesserungspotential. In Abbildung 5.8 ist die gewählte Strahlanordnung in einem CAD-Schnittbild dargestellt. Ein Ring aus Edelstahl dient als Halterung aller optischen Sonden und als Zugang für Druck- und Temperaturmesstechnik zum Messvolumen. Er wird, wie in Abbildung 5.9 gezeigt, zwischen den Flanschringen zweier Rohre des Heißgasprüfstandes montiert. Der geringe axiale Bauraum von 25 mm ermöglicht ein Vermessen der Konzentration dicht hinter dem Austritt aus dem Katalysator.

Damit steht ein TDLAS-System zur Verfügung, das durch minimalinvasive Sonden bis zu 8 simultane Messpfade nutzen kann, um Ammoniakkonzentrationen zu messen. Die Schnittstelle zu einem Heißgasprüfstand mit 5,66-Zoll-Katalysator wird durch einen Edelstahlring realisiert, der direkt zwischen Rohrflanschen montiert werden kann. Die Position der Messstrahlen ist im Hinblick auf die Nutzung des vorgestellten tomographischen Algorithmus optimiert. Die schematische Darstellung in Abbildung 5.10 zeigt alle Spektrometerkomponenten zusammengefasst.

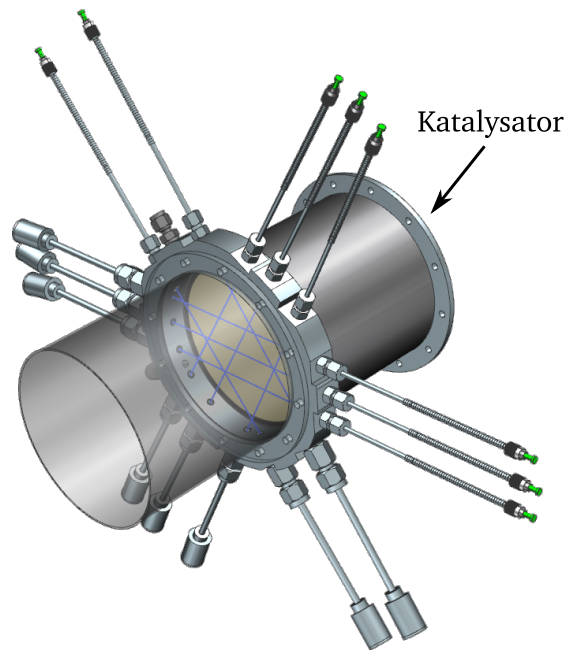


Abbildung 5.9: Der Sondenhalter weist axial eine Dicke von 25 mm auf. Durch die Montage direkt zwischen zwei Flanschen des Heißgasprüfstandes kann die Konzentration etwa 15 mm nach dem Austritt aus dem Katalysator gemessen werden.

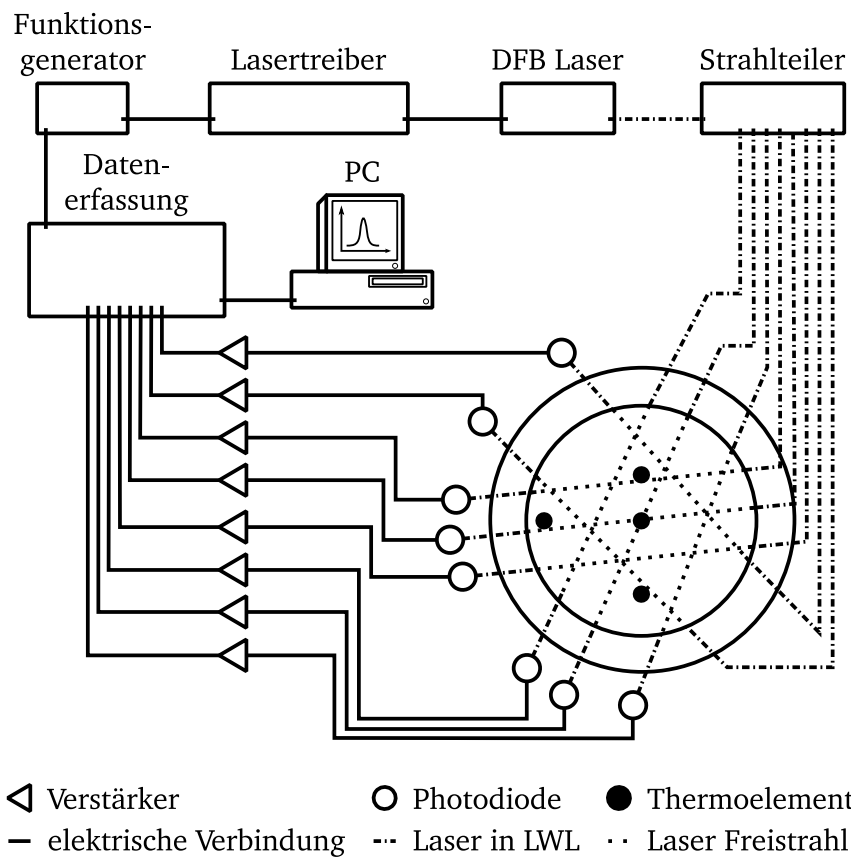


Abbildung 5.10: Die Abbildung zeigt alle Spektrometerkomponenten des Entwurfs und die gewählte Strahlanordnung innerhalb des Spektrometerrings.

Kapitel 6

Untersuchung von SCR-Komponenten an einem Heißgasprüfstand

Bisher wurde in der Arbeit die Entwicklung der Spektrometerkomponenten beschrieben. Erste Labormessungen des Systems fanden an einer Messzelle statt, um die spektroskopischen Parameter von Ammoniak zu bestimmen. Das eigentliche Ziel der Arbeit ist jedoch, das Spektrometer an einem industriellen Prüfstand einzusetzen, um die Entwicklungsziele hinsichtlich Robustheit, Messgenauigkeit und die Qualität der möglichen Aussagen zur Konzentrationsverteilung zu überprüfen. Zu diesem Zweck steht der Heißgasprüfstand des Geschäftsbereichs Diesel Gasoline Systems der Robert Bosch GmbH zur Verfügung. In den folgenden Abschnitten wird zunächst der Versuchsaufbau während des Einsatzes des TDLAS-Spektrometers an diesem Prüfstand dokumentiert. Anschließend wird die probennehmende Referenzmesstechnik beschrieben, mit der ebenfalls Konzentrationsverteilungen gemessen werden können. Durch die spektroskopische Auswertung der 8 Einzelstrahlen werden daraufhin charakteristische Eigenschaften des TDLAS-Spektrometers diskutiert, bevor die Rekonstruktion der Ammoniakverteilung mit den Referenzmessungen verglichen wird.

6.1 Aufbau des Prüfstandes

Bei dem Prüfstand der Robert Bosch GmbH handelt es sich um einen Heißgasprüfstand, an dem SCR-Systeme unter realitätsnahen Einsatzbedingungen charakterisiert werden. Insbesondere die Einspritzung des Harnstoffs und seine möglichst homogene Vermischung mit dem Heißgasstrom vor dem Eintritt in den SCR-Katalysator sind dabei Gegenstand von Untersuchungen. Ein Kompressor liefert die dazu erforderlichen Luftmassenströme bis 2000 kg/h . Der Luftmassenstrom kann elektrisch mit einer Leistung von 360 kW auf über 800 K aufgeheizt werden.

In Abbildung 6.1 ist eine Fotografie des Heißgasprüfstands in der verwendeten Konfiguration abgebildet. Um Strömungsverhältnisse wie im realen System zu erhalten, durchströmt die heiße Luft zunächst einen Oxidationskatalysator. Nach dem Austritt wird der Betriebsstoff AdBlue zudosiert und durch einen Mischer verteilt. Das Gemisch tritt dann

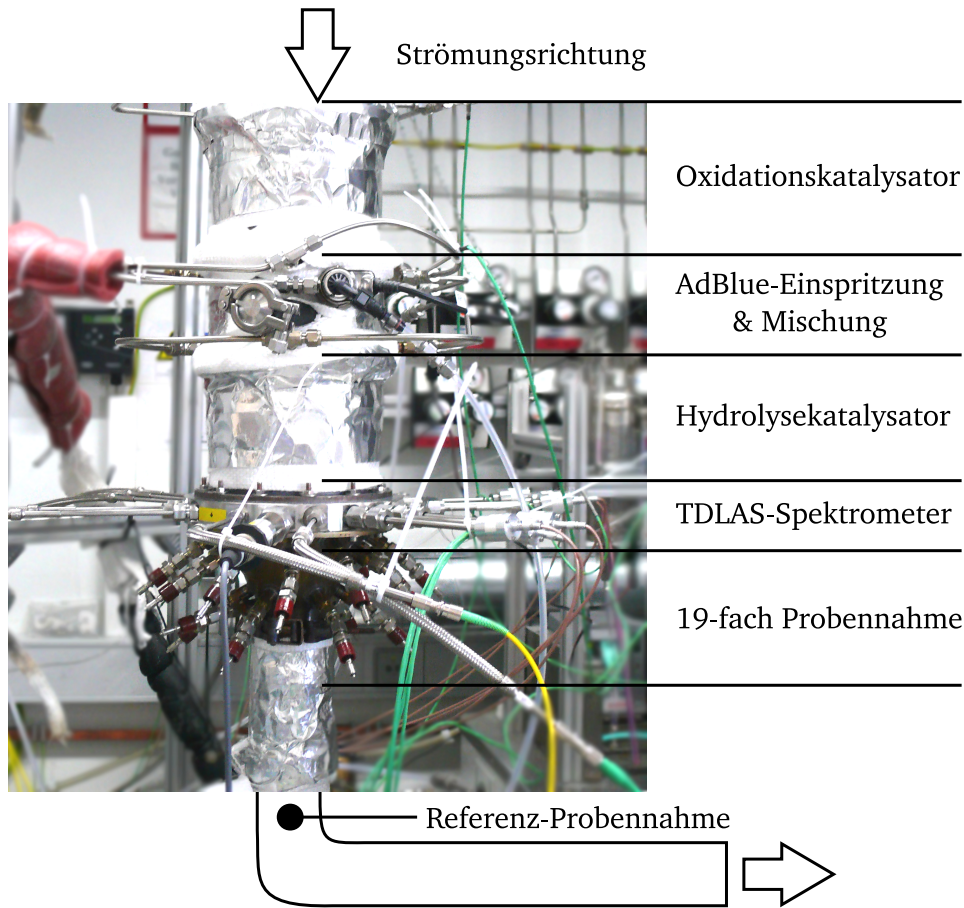


Abbildung 6.1: Die Fotografie zeigt den Einbau des Spektrometers im Heißgasprüfstand. Die Luft strömt vertikal von oben zunächst durch den Oxidationskatalysator. Im folgenden Segment wird AdBlue der Strömung zugegeben und vermischt. Im Anschluss wird ein Hydrolysekatalysator durchströmt und Harnstoff vollständig in Ammoniak umgewandelt. Direkt am Austritt befindet sich das TDLAS-Spektrometer, gefolgt vom Probennahmetrichter des FTIR-Spektrometers. Die Referenzmessstelle befindet sich weitere 0,5 m stromab.

in den nachfolgenden Katalysator ein. Ein Hydrolyse-Katalysator wird an Stelle eines SCR-Katalysators verwendet, der die vollständige Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak begünstigt. Innerhalb des Katalysators können sich die Gasbestandteile aufgrund der durchgängigen Wabenstruktur nicht über die Wandbegrenzung der einzelnen Kanäle hinweg vermischen. Bei vollständiger Umsetzung ist daher bei Messung der Ammoniakkonzentration hinter dem Katalysator eine Aussage zur Harnstoffverteilung vor dem Katalysator möglich.

Die bisher beschriebenen Bauteile bilden den zu charakterisierenden SCR-Teil innerhalb eines Abgassystems wie in Abbildung 1.2 ab. Der Innendurchmesser aller genannten Rohrabschnitte beträgt 153 mm. Direkt hinter dem SCR-Katalysator befindet sich das TDLAS-Spektrometer mit dem selben Innendurchmesser, wie auch bereits in Abbildung 5.9 dargestellt. Abweichend von dieser Abbildung schließt sich dem Spektrometer ein trichterförmiges Bauteil an, in welchem Proben aus dem Gasstrom entnommen werden

können, um sie in externen Analysegeräten zu untersuchen. Etwa 50 cm stromab können mittig aus dem Gasstrom in einem deutlich verringerten Rohrquerschnitts ebenfalls Proben abgesaugt werden. Diese Messstelle dient als Referenz für die mittlere Konzentration und charakterisiert neben Luftmassenstrom und Gastemperatur jeden Betriebspunkt. Weiter stromab befindet sich ein weiterer Oxidationskatalysator, der das Ammoniak im Gasstrom zu Stickstoff und Wasser umsetzt, bevor das Gasgemisch in die Umgebung entlassen wird.

6.1.1 Probennehmende Vergleichsmesstechnik

Um die Messung mit dem TDLAS-Spektrometer bewerten zu können, muss eine Referenzmesstechnik zum Einsatz kommen. Es bietet sich an, die bisher an diesem Prüfstand genutzte Methode zur Charakterisierung von SCR-Systemen zu verwenden. Diese ist bereits etabliert und produziert Messergebnisse, die auch anhand von Simulationen bestätigt werden können. Die Vergleichsmesstechnik gilt somit als validiert. Es handelt sich dabei um eine extraktive Messtechnik, die kontinuierlich Gas aus dem Heißgasstrom absaugt. Die Probe wird daraufhin fortlaufend in einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer – FTIR-Spektrometer – analysiert. Dabei beträgt die eigentliche Messrate 10 Hz, während jedoch immer das Ergebnis 50 gemittelter Messungen ausgegeben wird. Das Spektrometer wird weiter durch die Daten in Tabelle 6.1 charakterisiert. Die theoretische Nachweisgrenze liegt für Ammoniak weit unterhalb der voraussichtlichen Nachweisgrenze des TDLAS-Spektrometers im einstelligen ppm_v-Bereich.

Tabelle 6.1: Eckdaten des vergleichenden FTIR-Spektrometers

Absauglänge bis zum FTIR-Spektrometer	4 m
Probenvolumen	0,4 L
Temperatur im Probenvolumen	180 °C
Optische Weglänge	4,8 m
Austauschzeit	6,6 s
Durchflussmenge	3,6 L min ⁻¹
Mittelungsanzahl	50 Scans
Mittelungszeit	5 s

Mit dem FTIR-Spektrometer alleine sind jedoch noch keine Messungen der Konzentrationsverteilung möglich. Das abgesaugte Gasvolumen durchmischt sich innerhalb der 4 m langen Rohrleitung, sodass keine räumliche Information mehr vorliegt. Dieses Problem wird innerhalb des Absaugtrichters gelöst. Wie bereits in Abbildung 6.1 ersichtlich, hat dieses Bauteil eine Vielzahl an Anschlüssen. Innerhalb des Trichters ragen Edelstahlrohre mit einem Durchmesser von 4 mm in die Strömung, deren Enden in einer gemeinsamen Ebene liegen. An diesen Stellen werden der Strömung die Proben entnommen. Durch die Position der Rohröffnungen kann die jeweils gemessene Ammoniakkonzentration einem Ort in der Messebene zugeordnet werden. Aus insgesamt 19 Messwerten wird dann eine Konzentrationsverteilung errechnet. Die Positionen der Absaugrohre können Abbildung 6.2 entnommen werden, worin zusätzlich die Lage der Laserstrahlen des

TDLAS-Spektrometers während der kommenden Messungen verzeichnet ist. Da nur ein FTIR-Spektrometer zur Verfügung steht, werden die Konzentrationen jedes Messpunktes sukzessive bestimmt. Um eine Vermischung von Gasströmen verschiedener Messstellen auszuschließen, wird nach jedem Messpunkt so lange Luft angesaugt, bis der Messwert auf Null sinkt. Anschließend wird wieder der Heißgasquerschnitt beprobt, bis der Messwert asymptotisch den Endwert angenommen hat. Diese notwendige Vorgehensweise lässt die Vermessung eines Betriebspunktes mit dem FTIR-Spektrometer etwa 90 min andauern. Der Betriebspunkt muss demnach sowohl während einer einzelnen Messung als auch über alle 19 Messpunkte hinweg statistisch stationär sein.

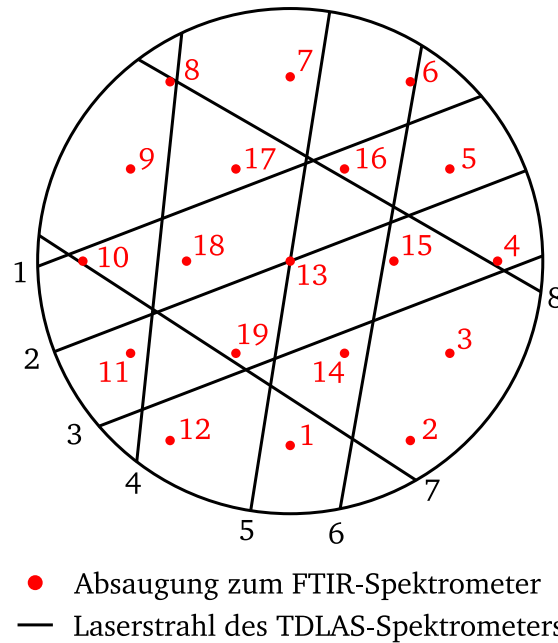


Abbildung 6.2: In dieser schematischen Darstellung sind die Positionen der Extraktionspunkte des FTIR-Spektrometers und die Lage der Laserstrahlen des TDLAS-Spektrometers innerhalb ihrer jeweiligen Messebene stromab des Katalysators dargestellt.

Der axiale Abstand zwischen der Messebene des TDLAS-Spektrometers und den Enden der Absaugrohre beträgt etwa 10 - 15 mm. Da die Strömung laminar aus dem Katalysator austritt und nichtaxiale Geschwindigkeitskomponenten durch dessen Wabenstruktur minimal sind, ist anzunehmen, dass innerhalb der ersten 30 mm nach dem Austritt keine signifikante Änderung der Konzentrationsverteilung auftritt. Aus diesem Grund können die Ergebnisse beider Messtechniken miteinander verglichen werden, obwohl der Messort nicht exakt übereinstimmt.

6.2 Vorbereitung der Messungen

Vor der ersten Messung mit dem TDLAS-System muss der Betriebspunkt des Diodenlasers festgelegt werden. Hierzu wird bereits vorab eine Kombination der ausschlaggebenden Parameter bestimmt, mit der optimale Ergebnisse erwartet werden können. Die Symmetrie

der modulierenden Dreiecksfunktion wird bei dem bereits verwendeten Wert von 90/10 belassen, da hier der auswertbare Anteil am Signal groß ist. Entgegen den Messungen im Labor zur Bestimmung der Linienparameter (Abschnitt 4.3) wird eine möglichst hohe Modulationsfrequenz angestrebt. Die zeitliche Abtastrate der Datenerfassungsmodule ist mit 4 MS/s maximal ausgeschöpft. Da die Linienform mit den Linienparametern aus Tabelle 4.12 weitgehend festgelegt ist, wird eine hohe Repetitionsrate und damit mögliche Zeitauflösung des Spektrometers vor einer hohen spektralen Abtastrate bevorzugt. Von Nachteil ist die damit einhergehende Verringerung der spektralen Bandbreite der Abstimmung. Die Temperatur des Diodenlasers ist entscheidend für die mittlere Wellenlänge und damit für die Position der Absorptionslinie auf der Rampe. Die Absorptionslinie sollte sich möglichst im oberen Bereich der Modulationsrampe befinden, da hier die Intensität des Lasers und damit auch das Signal-Rausch-Verhältnis am größten ist. Die Betriebsparameter des Lasers werden auf die Werte in Tabelle 6.2 festgelegt und für alle kommenden Messungen beibehalten.

Tabelle 6.2: Die dargestellten Parameter definieren das Modulationsschema des DFB-Diodenlasers. Die Dreiecksfunktion wird mit einer Symmetrie von 90/10 moduliert. Die leicht über Raumtemperatur liegende Betriebstemperatur macht den Einsatz als Strahlquelle in der Abgasdiagnostik ideal, da keine starke Kühlung des Lasers in der Umgebung von heißen Prüfständen notwendig ist.

Modulationsfrequenz	5039,8 Hz
Mittlerer Injektionsstrom	67,0 mA
Modulationsamplitude	47,0 mA
Halbleitertemperatur	45,5 °C

Um das dynamische Abstimmverhalten des Lasers zu bestimmen, wird ein Saphirzylinder mit einer Höhe von 30 mm als Fabry-Perot-Etalon genutzt. Saphir ist ein doppelbrechender Kristall, weshalb die Orientierung der Kristallstruktur zum Laserstrahl den Brechungsindex beeinflusst. Die Kristallstruktur ist jedoch so orientiert, dass die optische Achse mit der Zylinderachse und damit auch mit der Strahlausbreitungsrichtung des Lasers übereinstimmt. In dieser Anordnung werden unterschiedliche polarisierte Lichtanteile gleich gebrochen. Für den Brechungsindex bei 2200 nm gilt für den vorliegenden Zylinder bei Verwendung als Fabry-Perot-Etalon daher der Wert für den ordentlichen Strahl: $n = 1,7334$ [62]. Der freie Spektralbereich des Zylinders beträgt nach Gleichung 3.1 $\Delta\tilde{\nu} = 0,096 \text{ cm}^{-1}$. Bringt man den DFB-Laser innerhalb des Saphirzylinders zur Vielstrahlinterferenz, ergibt sich der Intensitätsverlauf aus Abbildung 6.3, durch den das dynamische Abstimmverhalten des Lasers bestimmt wird.

Parallel zum Saphirzylinder wird der Laserstrahl durch eine Messzelle geleitet, die mit 1 %_V Ammoniak befüllt ist. Dies dient der Überprüfung der Lage und Ausdehnung der Absorptionslinie auf der Rampe. In Abbildung 6.4 wird das Rohsignal der Laserdiode nach Anwendung der Zeit→Wellenzahl-Transformation gezeigt. Das Signal wurde unter Laborbedingungen aufgezeichnet und muss daher nicht gefiltert werden, um die spektrale Auswertung durchführen zu können. Da die Messdaten aus den kommenden Versuchen am Heißgasprüfstand, abgesehen von der Anzahl der Mittelungen, alle auf die selbe Art

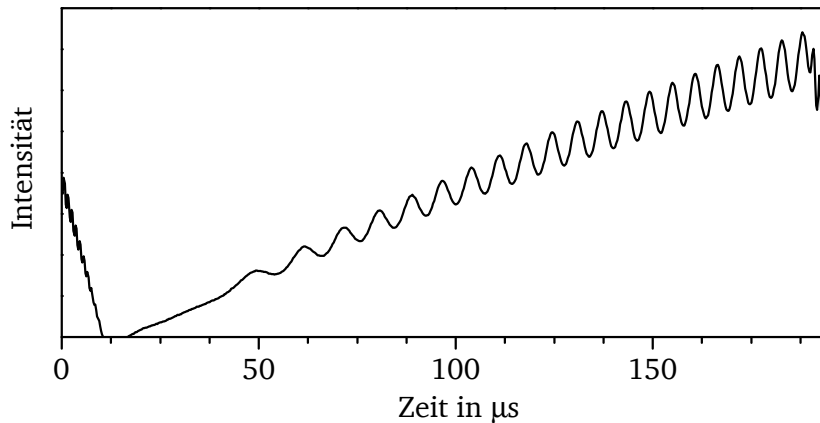


Abbildung 6.3: Der Intensitätsverlauf des DFB-Lasers nach Durchgang durch den Saphirzylinder von 30 mm Länge weist charakteristische Interferenzen auf. Der Abstand der Maxima zueinander beträgt konstant $\Delta\tilde{\nu} = 0,096 \text{ cm}^{-1}$, wodurch das dynamische Abstimmverhalten bestimmt ist.

ausgewertet werden, wird die Auswertestrategie im Voraus beleuchtet. Das grundlegende Vorgehen wurde bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben. So gelangt man vom Spannungsverlauf der Photodiode der Referenzzellenmessung zum Absorbanzdiagramm von Abbildung 6.4, indem eine Polynomfunktion vierter Ordnung als Basislinie verwendet wird. Im Absorbanzdiagramm werden die Messdaten und die angepasste Voigt-Funktion der drei Ziellinien dargestellt. Dadurch kann der Auswertebereich auf den dargestellten Bereich festgelegt werden. Damit steht den Messungen eine spektrale Bandbreite von $1,2 \text{ cm}^{-1}$ zu Verfügung. Die gezeigten Absorptionslinien haben überlagert eine Halbwertsbreite von etwa $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Da die Halbwertsbreite bei Messungen im Heißgasprüfstand aufgrund der niedrigeren Konzentration und höheren Temperatur kleiner sein wird, reicht die zur Verfügung stehende Bandbreite aus. Das Residuum hat hier eine Standardabweichung von $\sigma_{\text{res}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, wofür hauptsächlich die geringen Formabweichungen maßgeblich sind. Bei etwa $1,1 \text{ cm}^{-1}$ befindet sich eine Unregelmäßigkeit, auf die im weiteren Verlauf noch eingegangen wird.

Der Bestimmung der Linienfläche im Absorbanzdiagramm folgt die Berechnung der Konzentration, für die die Längen jedes Absorptionspfades bekannt sein müssen. Daher wird das Spektrometer vor dem Einbau in den Heißgasprüfstand montiert und die Absorptionslängen mit einem Messschieber mit Nonius abgelesen. Als Messfehler kommen zur Messstrecke verkippte Strahlen und eine ungenaue Ablesung in Betracht. Da ein Laserstrahl auch mit einer Verkipfung von 1° zur geometrischen Achse zwischen Sendesonde und Detektionssonde den Detektor trifft, die Längenmessung jedoch ohne Verkipfung stattfindet, kann dies zu einer Fehleinschätzung um etwa einen Faktor von $\frac{1}{\cos 1^\circ} - 1 = 0,015\%$ führen. Der Ablesefehler soll aufgrund des Nonius 0,1 mm betragen. Bezogen auf die kürzeste Strecke aus Tabelle 6.3 macht dies einen Anteil von 0,075 % aus. Die beiden Messfehler addieren sich so zu einem relativen Fehler der Längenangabe von 0,1 %. Diese Längenangabe bezieht sich jedoch auf das Spektrometer bei Raumtemperatur. Die Längenänderung bei Aufheizung der gesamten Struktur wird als zusätzliche Unsicherheit betrachtet. Dabei hat das verwendete Material des Spektrometerrings 1.4404 einen Wärmeausdehnungskoeffizienten

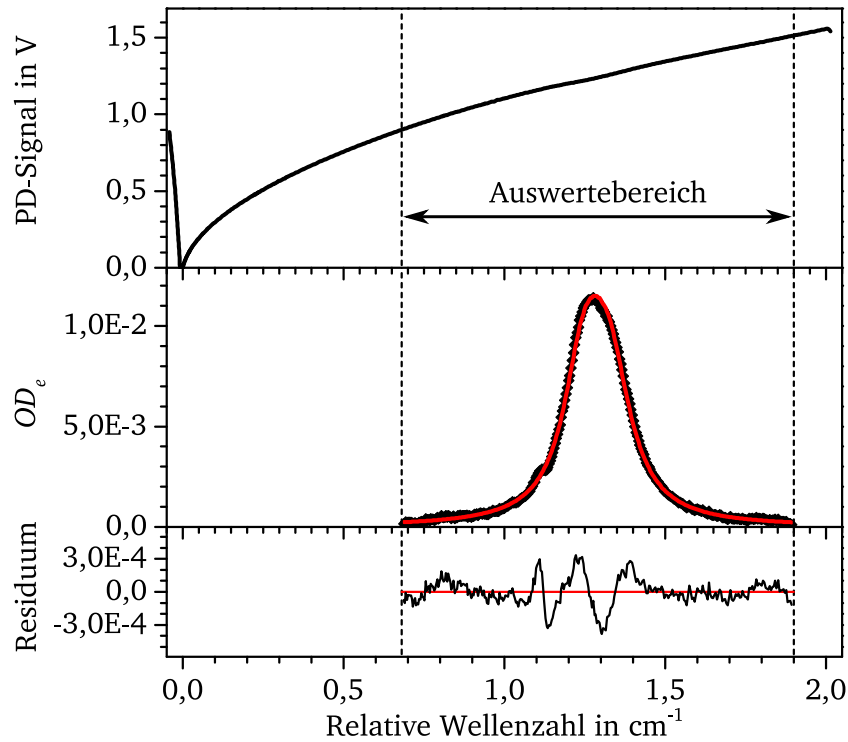


Abbildung 6.4: Auswertung des 5 kHz Modulationsschemas

ent von $18,0 \mu\text{m}/\text{mK}$ [23]. Dies lässt Schlüsse auf die maximal zu erwartenden Dehnungen der Struktur zu. Durch eindimensionale Rechnung abgeschätzt führt dies bei Erwärmung auf 800 K zu einer relativen Längenänderung von 0,9 %. Die Gesamtunsicherheit der Längenangabe beträgt somit 1 %.

Tabelle 6.3: Die Absorptionslängen des 8-kanaligen TDLAS-Spektrometers wurden mit einem Messschieber mit Nonius in ausgebautem Zustand gemessen.

Kanal Nr.	Absorptionslänge in mm
1	145,8
2	154,7
3	144,8
4	133,9
5	147,5
6	143,2
7	138,4
8	143,0

Mit den Absorptionslängen und der bisher gezeigten Vorgehensweise sind Konzentrationsmessungen in Laborumgebung sehr gut möglich. Der Intensitätsverlust durch den Strahlteiler sowie Störungen durch elektromagnetische Strahlungsquellen sind dabei jedoch nicht berücksichtigt. Wie in Abschnitt 3.4 bereits angesprochen, lassen sich verschiedene Störquellen durch Signalmittelung und Filterung minimieren. Es muss allerdings

geprüft werden, inwieweit das gezeigte Savitzky-Golay-Filter die Linienform bei gegebenem Modulationsschema verfälscht. Dies geschieht beispielhaft anhand von Messungen am Heißgasprüfstand, die auch ohne Filterung ausgewertet werden könnten. Hierzu werden Messungen selektiert, die aufgrund der Nutzung der vollen Signalstärke des Lasers ohne Strahlteiler ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Da sich die Kanäle spektral nicht voneinander unterscheiden, ist eine Untersuchung der Filtereigenschaften an einem Kanal ausreichend. Die Unterschiede der Auswertung ohne Filterung und mit Filterung werden in Abbildung 6.5 deutlich.

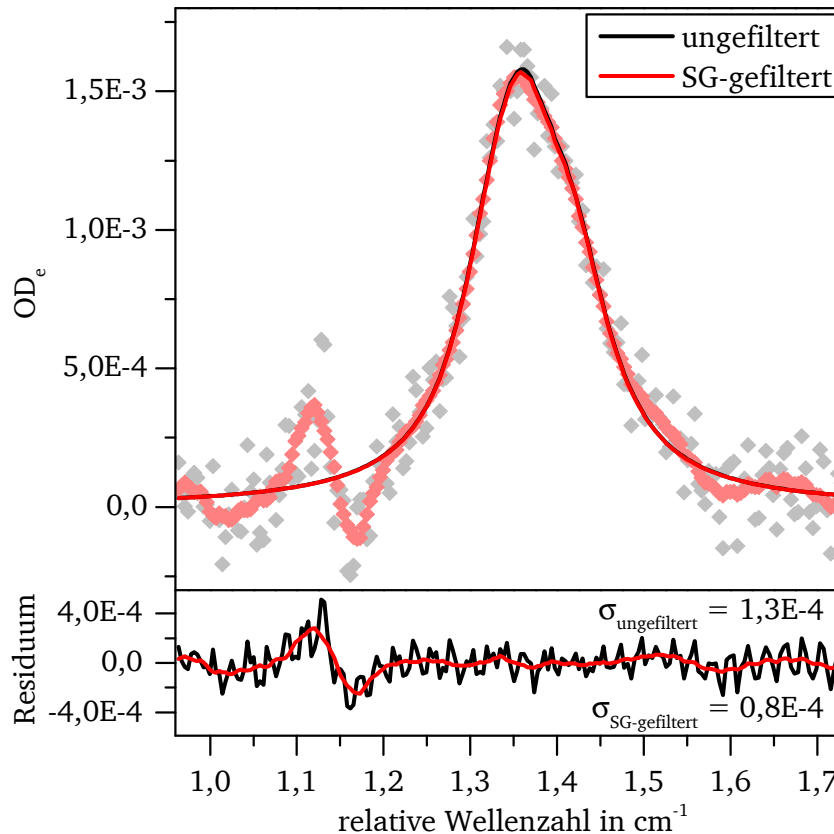


Abbildung 6.5: Vergleich der Konzentrationsbestimmung auf Basis ungefilterter Daten mit der Anwendung des Savitzky-Golay-Filters. Das Filter wurde mit einer Fensterbreite von 15 Datenpunkten und einer Polynomordnung von fünf angewendet. Die errechneten Konzentrationen sind 332 ppm_V ohne und 330 ppm_V mit Filterung. Das Filter arbeitet daher in Verbindung mit den verwendeten Aufnahmebedingungen linienformkonservativ.

Die Messdaten werden in beiden Fällen 500-fach gemittelt, was einer Mittelungsdauer von 0,1 s entspricht. Das Savitzky-Golay-Filter wird auf eine Fensterbreite von 15 Datenpunkten eingestellt, die mit einer Polynomfunktion fünfter Ordnung approximiert werden. Ungefiltert ergibt sich daraus eine Konzentration von 332 ppm_V, während mit zusätzlicher Filterung 330 ppm_V errechnet werden. Das Filter beeinflusst die Linienform also so wenig, dass die Konzentration sich um weniger als 1 % ändert. Das Residuum des ungefilterten Signals weist eine Standardabweichung von $\sigma_{\text{res}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ auf, die durch die Filterung auf $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ verringert werden kann. Dominierend ist dabei zum einen ein Interferenzmuster und zum anderen die bereits angesprochene Störung bei etwa $1,1 \text{ cm}^{-1}$.

Wie sich herausstellen wird, ist diese Störung in allen Messungen mit dem Modulationsschema aus Tabelle 6.2 mehr oder weniger stark ausgeprägt sichtbar. Dabei skaliert sie nicht mit der Optischen Dichte von Ammoniak oder anderen Gasen und weist auch keine Abhängigkeit zur Temperatur im Messvolumen auf. Ebenso lässt sich die Form der Störung nicht mit einem Voigt-Profil annähern. Vielmehr könnte es sich um die erste Differentiation einer Delta-Funktion handeln. Die Störung ist in erheblichem Maße phasenfest bezogen auf das Messsignal und liegt im Zeitbereich genau in der Mitte der Periodendauer der Modulation. Aus diesem Grund wird als Ursache die Triggerfunktion des Funktionsgenerators angesehen, der Lasermodulation und Datenaufnahme synchronisiert. Diese in Abbildung 3.2 dargestellte Rechteckfunktion weist immer nach einer halben Periodendauer eine Flanke auf. Durch diesen Impuls könnten Spannungen im Messaufbau induziert werden, die in dieser Störung resultieren. Die Auswirkungen auf die Konzentrationsmessung sind jedoch gering. Da die Störung sowohl in positiver als auch in negativer Form auf das Signal wirkt, gleicht sich die Störung bei Minimierung der Fehlerquadrate selbst aus. Ein testweises Ausschließen dieses gestörten Bereichs aus der Berechnung zeigt keinen Einfluss auf die Bestimmung der Konzentration. Dieses Vorgehen wird deshalb bei der Auswertung nicht auf die Messdaten angewendet.

6.3 Betriebspunkte

Innerhalb der Messreihe werden verschiedene Betriebspunkte am Heißgasprüfstand eingestellt. Die regelbaren Parameter sind dabei der Luftmassenstrom und seine Temperatur vor der AdBlue-Einspritzung. Daneben ist natürlich die AdBlue-Einspritzmenge relevant, denn diese beeinflusst direkt die Ammoniakkonzentration. Das Einspritzventil wird mit einer Pulsweitenmodulation angesprochen. Demnach lässt ein digitales Signal das Ventil öffnen und schließen. Die Taktfrequenz liegt konstant bei 1 Hz, während die Einspritzmenge über die Öffnungsdauer variiert werden kann. Diese Ansteuerung wird in ähnlicher Form auch in der Fahrzeugapplikation verwendet. Die Öffnungsdauer wird während des Einstellens eines Betriebspunktes variiert, bis die gewünschte Konzentration an der Referenzmessstelle vorliegt. Die untersuchten Betriebspunkte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Ausgehend von Betriebspunkt 1 mit einem geringen Massenstrom von 150 kg/h bei 520 K wurde der Massenstrom zunächst bei gleichbleibender Temperatur auf 520 kg/h erhöht. Betriebspunkt 3 weist eine erhöhte Temperatur von 620 K und einen mittleren Massenstrom von 330 kg/h auf. Der letzte Betriebspunkt stellt mit 500 kg/h Luft bei 720 K hinsichtlich Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit den anspruchsvollsten Betriebspunkt dar. Bei jedem dieser Betriebspunkte werden verschiedene Einspritzmengen eingestellt und so Ammoniakkonzentrationen an der Referenzmessstelle von 400 ppm_V erreicht.

Das FTIR-Spektrometer wird bei den Betriebspunkten 1, 2 und 3 eingesetzt, um die Konzentrationsverteilung zu bestimmen. Entsprechend wird das TDLAS-Spektrometer bei diesen Betriebspunkten als Multikanal-Spektrometer wie beschrieben verwendet. Es stehen somit jeweils drei Datensätze zur Verfügung, die miteinander verglichen werden können.

Tabelle 6.4: Die stationären Betriebspunkte am Heißgasprüfstand sind durch den Luftmassenstrom und die Temperatur vor der Einspritzung von AdBlue gekennzeichnet. Daraus ergeben sich verschiedene Einspritzmengen, um an der Referenzstelle 400 ppm_V Ammoniak messen zu können.

Betriebspunkt	BP1	BP2	BP3	BP4
Luftmassenstrom in kg/h	150	520	330	500
Temperatur vor Einspritzung in K	520	520	620	720
Temperatur an TDLAS-Spektrometer in K	500	510	600	700
Einspritzmenge AdBlue in g/h	194	731	452	670
Referenzkonzentration in ppm _V	400	400	400	400

Darüber hinaus wird bei zusätzlichen Messungen der Strahlteiler des Spektrometers entfernt und bei Betriebspunkt 2 mit der vollen Lichtleistung jeder der acht Kanäle sequenziell beprobt. Vergleichbare Messungen wurden bei Betriebspunkt 1 und 4 durchgeführt, allerdings wurde hier nur Kanal 2 genutzt, der zentral durch den Rohrquerschnitt verläuft. Diese Messungen dienen zur Abschätzung der möglichen Leistung des Spektrometers durch zukünftige Verbesserungen hinsichtlich der Lichtausbeute des Strahlteilers.

6.4 Auswertung der Einzelkanäle

Anhand der spektroskopischen Auswertung der Messdaten werden zunächst die Eigenschaften des Mehrkanal-Spektrometers diskutiert. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Daten bestimmter Kanäle gezeigt. Eine vollständige Darstellung von Einzelauswertungen aller Kanäle findet sich in Anhang A.1. Da das Signal-Rausch-Verhältnis maßgeblich von der Lichtleistung abhängt, werden zuerst für jeden Betriebspunkt je ein typisches Spektrum eines Kanals mit mittlerer Lichtleistung von etwa 6 μ W gezeigt. Da die Lichtleistung während des spektralen Abstimmens des Diodenlasers variiert, wird nur die Leistung an der Linienposition angegeben. Der Auswertung liegen dabei 5000-fach gemittelte Daten zu Grunde, was einer Mittelungszeit von etwa 1 s gleich kommt.

In Abbildung 6.6 erkennt man, dass die Messungen ein ähnlich gutes Rauschverhalten zeigen wie die ungefilterten Labormessungen bei nur einem Zehntel der Mittelungszeit. Entsprechend können gemäß Gleichung 3.6 die Nachweisgrenzen für diese Einzelmessungen zu 27 ppm_V, 25 ppm_V und 24 ppm_V bestimmt werden. Bei gleicher Temperatur wurde von Betriebspunkt 1 zu 2 der Luftmassenstrom um einen Faktor 3,5 erhöht und die mittlere Gasgeschwindigkeit stieg von 3,5 m/s auf 12,1 m/s. Die Strömungsgeschwindigkeit hat also keinen Einfluss auf die Signalqualität. Zudem wird deutlich, dass die Optische Dichte bei BP3 trotz größerer Konzentration etwas kleiner ist, als bei BP2. Dies ist der geringeren Linienstärke bei 620 K im Vergleich zu der bei 520 K geschuldet und konnte so erwartet werden. Dies hat jedoch naturgemäß bei ansonsten gleichen Randbedingungen eine Erhöhung der Nachweisgrenze bei höheren Temperaturen zur Folge.

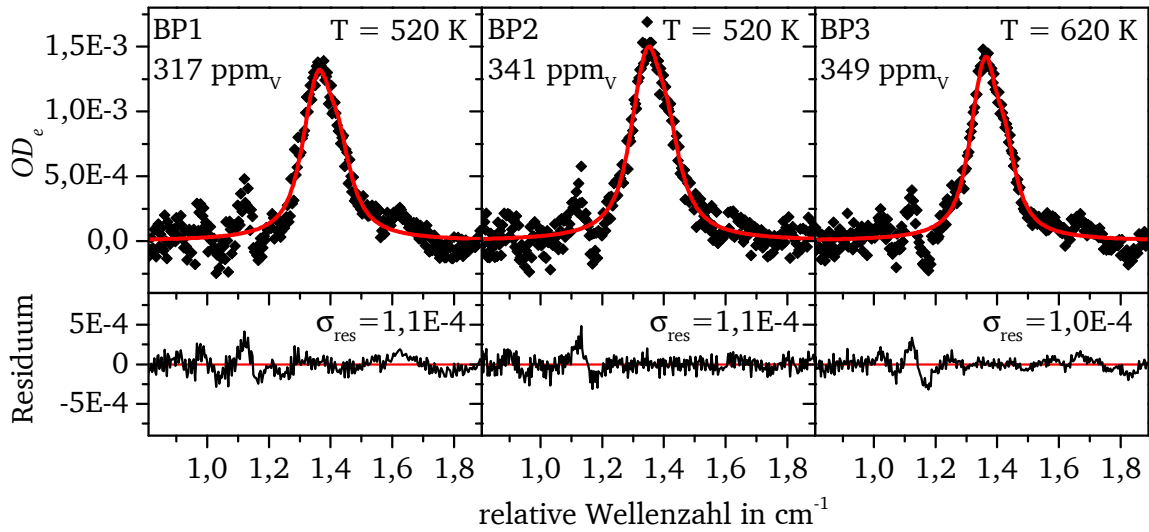


Abbildung 6.6: Die Einzelspektren bei den verschiedenen Betriebspunkten 1, 2 und 3 stammen von Kanal 7, 6 und 8 und wurden nach einer Mittelungszeit von 1 s ausgewertet. Die Kanäle weisen bei etwa gleichen Lichtleistungen von $5,9\,\mu\text{W}$, $6,1\,\mu\text{W}$ und $6,4\,\mu\text{W}$ Nachweisgrenzen von 27, 25 und 24 ppm_v auf.

Allerdings gibt es auch Messungen, bei denen eine deutlich schlechtere Signalqualität vorliegt. Neben Kanälen, bei denen optische Interferenzen die Nachweisgrenze nur verschlechtern, gibt es auch einen Kanal, der dadurch unbrauchbar wurde. Dieser und ein weiterer Beispielkanal werden in Abbildung 6.7 dargestellt.

In der Darstellung von Kanal 5 bei Betriebspunkt 1 wird die periodische Struktur einer einzelnen Vielstrahlinterferenz sichtbar, die alle anderen Störungen überlagert. Die Nachweisgrenze steigt dadurch auf 43 ppm_v. Bei Kanal 7 dagegen ist die Interferenz so deutlich ausgeprägt, dass sie das Nutzsignal bei Weitem überragt. Bei bekannter Linieneigenschaft kann dennoch ein plausibler Konzentrationswert errechnet werden und selbst eine Nachweisgrenze von 133 ppm_v kann angegeben werden. Bei dieser Datenlage kann den errechneten Konzentrationen jedoch nicht vertraut werden, daher wird dieser Kanal als Fehlmessung eingestuft und beispielsweise bei der Bestimmung von Konzentrationsverteilungen nicht weiter berücksichtigt.

Die Ursache solcher Fehlmessungen kann anhand des freien Spektralbereichs der auftretenden Vielstrahlinterferenzen vermutet werden. Für Kanal 5 gilt etwa $\Delta\tilde{\nu} = 0.03$, das heißt ein Abstand reflektierender Flächen in Luft von 165 mm oder in Quarzglas von 115 mm. Da kein Bauteil eine solche Länge aufweist, wird ein Bruch in der Singlemode-Faser der Sendeeinheiten als wahrscheinlich angesehen, der bereits beim Zusammenbau aufgetreten sein könnte. Unterstützt wird diese These durch ein anomales Strahlbild der Sendesonde des Kanals 5, welches in Abbildung 6.8 skizziert ist. Neben dem Hauptstrahl findet sich teilweise eine ringförmige Struktur, die durch Mantelleitung entstehen könnte. Bei einem Bruch der Faser kann Licht in den Mantel gelangen, wenn die Glasfaser selbst noch durch die Kunststoffschuttschicht zusammengehalten wird. Während der Messreihe war aufgrund des beschränkten Zugangs zum aufgeheizten Prüfstand kein Ersatz der Sonde möglich.

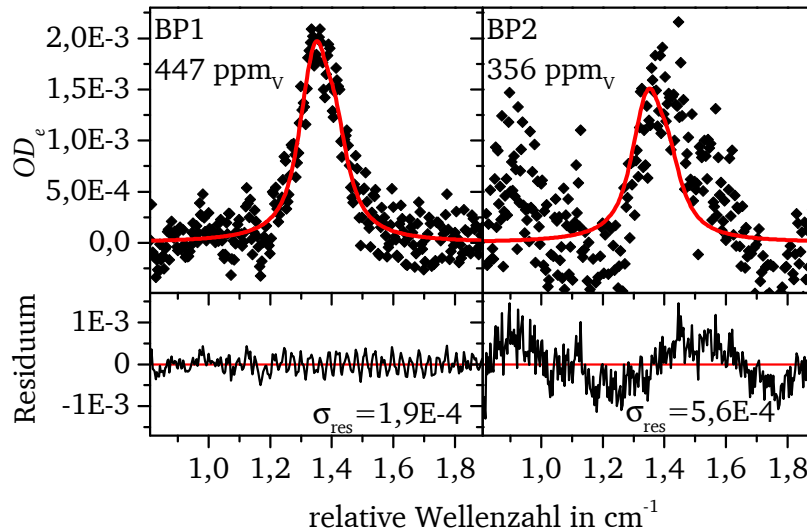


Abbildung 6.7: Die Einzelspektren stammen von Kanal 5 bei BP1 und Kanal 7 bei BP2 und wurden nach einer Mittelungszeit von 1 s ausgewertet. Die Kanäle weisen Lichtleistungen von $3,7 \mu\text{W}$ und $1,5 \mu\text{W}$ auf. Die Nachweisgrenze von Kanal 5 ist 24 ppm_v während Kanal 7 als Fehlmessung behandelt werden muss.

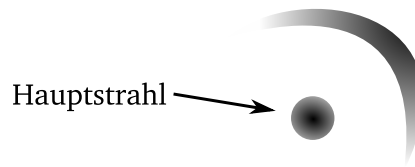


Abbildung 6.8: Das Strahlbild der Sendesonde von Kanal 5 weist neben dem Hauptstrahl noch einen Teil eines ringförmigen Strahls auf. Dies kann auf Einkopplung von Licht in den Mantel der Glasfaser durch einen Defekt zurückzuführen sein.

Kanal 7 zeigt einen FSR von $\Delta\tilde{\nu} = 0,5$, das heißt ein Abstand in Luft von 10 mm. Dieser Abstand tritt etwa in der Detektorsonde zwischen Sammellinse und Multimode-Faser auf (vgl. Abbildung 5.5). Allerdings bleibt unklar, warum nur dieser Kanal dieses Verhalten zeigt.

6.4.1 Nachweisgrenzen und Zeitauflösung des Spektrometers

Die Nachweisgrenze kann für alle Kanäle und für jede einzelne Messung anhand des jeweiligen Residuums und der Optischen Dichte berechnet werden. Die Mittelwerte dieser Rechnung sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst, und charakterisieren das Multikanal-Spektrometer während der Messungen am Heißgasprüfstand und für die gezeigte Auswertestrategie, insbesondere für die Mittelungszeit von 1 s. Allerdings ist eine Vergleichbarkeit untereinander nur gegeben, wenn die Absorptionslänge jedes Kanals ebenfalls berücksichtigt wird. Nach Gleichung 2.40 verhält sich die optische Dichte linear zur Absorptionslänge L . Aus diesem Grund ist eine Angabe der Nachweisgrenze als Produkt aus Konzentration und Absorptionslänge sinnvoll.

Tabelle 6.5: Die Nachweisgrenzen des Mehrkanal-Spektrometers als Mittelwerte aus allen Messungen sind für die Mitteldauer von 1 s in ppm_V ($\text{ppm}_V \text{ m}$) angegeben. Der Wert der Fehlmessung von Kanal 7 ist durchgestrichen, da er die Leistung des Spektrometers aufgrund des Defekts nicht widerspiegelt. Ein weiterer auffallend hoher Wert bei Kanal 1 zum Betriebspunkt 2 korreliert mit der untypisch niedrigen Lichtleistung von $2,1 \mu\text{W}$ (siehe auch Abbildung A.3).

Betriebspunkt	BP1	BP2	BP3
Kanal 1	34 (4,9)	83 (12,1)	45 (6,6)
Kanal 2	24 (3,7)	31 (4,8)	24 (3,7)
Kanal 3	33 (4,8)	38 (5,5)	39 (5,6)
Kanal 4	29 (3,9)	42 (5,7)	41 (5,5)
Kanal 5	49 (7,2)	28 (4,1)	51 (7,5)
Kanal 6	20 (2,8)	31 (4,5)	32 (4,6)
Kanal 7	30 (4,2)	134 (18,6)	38 (5,2)
Kanal 8	36 (5,2)	27 (3,9)	29 (4,1)

Bei der TDLAS ist die Messung von Konzentrationen im Allgemeinen unabhängig von der Lichtintensität. Für die Nachweisgrenze gilt dies allerdings nur, wenn die Rauschcharakteristik durch optische Interferenzen entlang des Strahlwegs dominiert wird. Bei sehr geringer Lichtleistung wie hier vorliegend treten die elektrischen Rauschanteile im Absorbanzdiagramm stärker hervor, da ihre Amplitude im Rohsignal im Verhältnis zum Lichtsignal ansteigt. Mittelt man nur lange genug, hat die Lichtleistung keinen Einfluss auf die Nachweisgrenze und die Konzentrationsbestimmung. Die mittleren Nachweisgrenzen aus Tabelle 6.5 sind in Abbildung 6.9 abhängig von der jeweils eingestrahlten mittleren Laserleistung dargestellt, um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen. Bis etwa $6 \mu\text{W}$ ist eine Abhängigkeit der Nachweisgrenze von der Lichtleistung erkennbar, bei größerer Lichtleistung ist der Einfluss bei der gegebenen Mittelungszeit von 1 s vernachlässigbar.

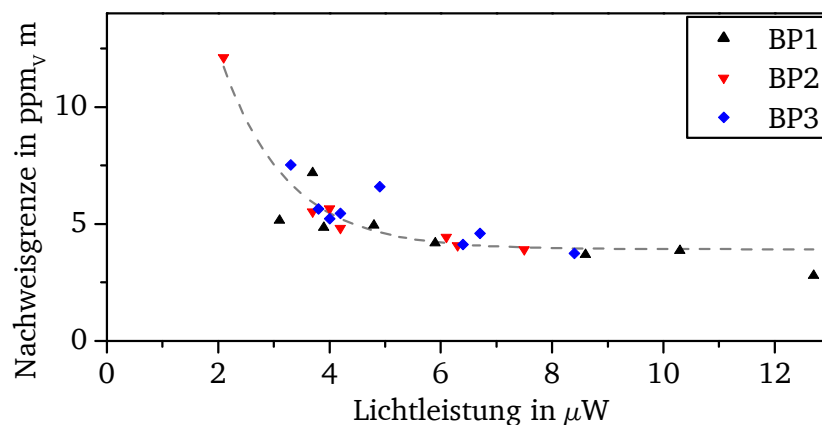


Abbildung 6.9: Die Nachweisgrenzen der Spektrometerkanäle abhängig von der jeweils zur Verfügung stehenden Lichtleistung. Zusätzlich ist ein asymptotischer Verlauf an alle Datenpunkte angepasst.

Diese Tatsache lässt den Umkehrschluss zu, dass bei genügend Lichtleistung eine Verringerung der Mittelungszeit vorgenommen werden kann. Um dies zu überprüfen, wird während Betriebspunkt 2 der Strahlteiler entfernt, und jeder Kanal sequentiell durchstrahlt. Das Spektrometer arbeitet somit als Einkanal-Spektrometer. Ebenso wird der Verstärkungsfaktor des Transimpedanzverstärkers um einen Faktor 100 verringert.

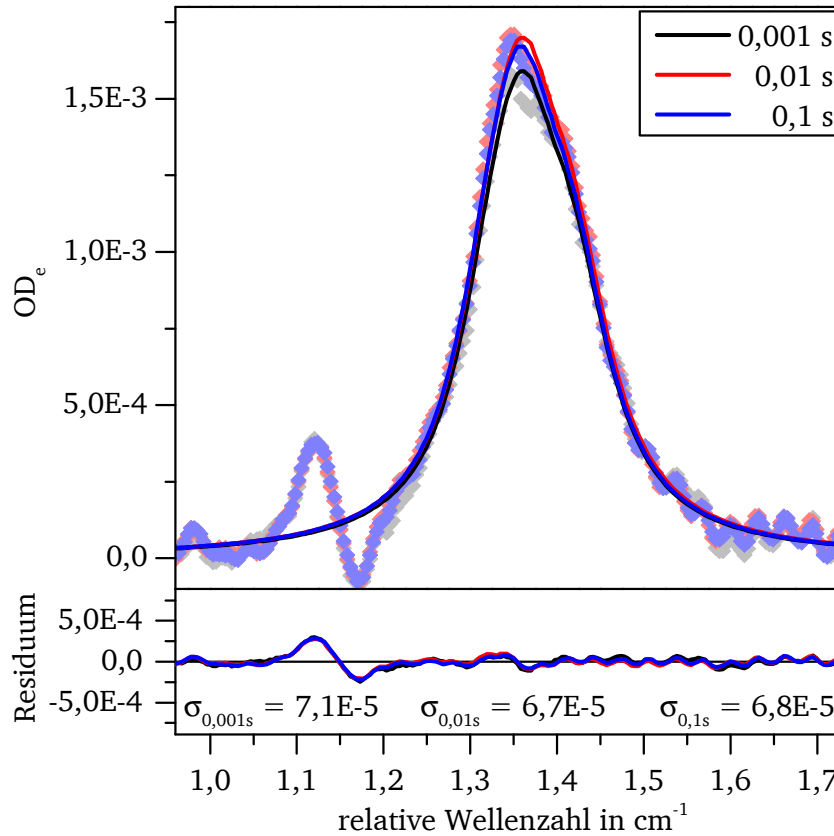


Abbildung 6.10: Das Einzelspektrum von Kanal 6 bei Betriebspunkt 2 mit einer Lichtleistung von 2,6 mW aufgenommen zeigt kaum Unterschiede bei der Anwendung unterschiedlicher Mittelungszeiten. Dargestellt sind die Messdaten und angepassten Formprofile sowie die jeweiligen Residuen für eine Mittelungszeit von 0,001 s, 0,01 s und 0,1 s. Während die geringen Unterschiede der Messdaten und Formprofile darauf zurück zu führen sind, dass sich Konzentrationsschwankungen niederschlagen, erkennt man am gleichbleibenden Residuum, dass die Mittelungszeit hier keinen Einfluss hat.

Die Einzelauswertung aus Abbildung 6.10 zeigt, dass bei hoher Lichtleistung (hier 2,6 mW) sehr viel kürzere Mittelungsdauern ausreichen, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Auswertung ergibt für die Mittelungsdauern von 0,001 s, 0,01 s und 0,1 s Konzentrationen von 363 ppm_V, 388 ppm_V und 381 ppm_V und Nachweisgrenzen von 16,2 ppm_V, 15,3 ppm_V und 15,5 ppm_V. Der Einfluss der Mittelungsdauer wurde bereits in Unterabschnitt 3.4.2 beschrieben. Bei einem durch weißes Rauschen dominierten Residuum würde die Anzahl N gemittelter Rampen das Rauschniveau um einen Faktor \sqrt{N} verringern. Da dies hier nicht der Fall ist, ist davon auszugehen, dass fast ausschließlich optisches Rauschen das Residuum bestimmt. Dies erkennt man ebenso bei näherer Betrachtung des Verlaufs. Neben der Störung durch das Triggersignal ist im rechten Bereich

des Spektrums eine gleichmäßige Schwingung bei allen drei Residuen zu erkennen. Der freie Spektralbereich lässt exakt auf die Länge der Multimode-Faser in der Detektorsonde schließen. Diese Störung lässt sich kaum vermeiden, da selbst schräg polierte Faserenden einen geringen Teil des Lichts innerhalb der Faser reflektieren. Der Effekt kann auch anhand der endlich großen Rückflusdämpfung bei Multimode-Steckern beobachtet werden.

In die weitere Untersuchung der möglichen Nachweisgrenze des Gesamtsystems muss auf Basis dieser Erkenntnisse daher sowohl die Lichtleistung als auch die verwendete Mittelungsdauer mit einbezogen werden. Die bisher gezeigten Messdaten des Mehrkanal-Spektrometers werden noch einmal mit einer Mittelungsdauer von lediglich 0,1 s ausgewertet und die normierten Nachweisgrenzen erneut berechnet. Die Messdaten des Einsatzes als Einkanal-Spektrometer werden für alle 8 Kanäle mit den Mittelungsdauern 0,001 s, 0,01 s und 0,1 s ausgewertet. Die sich ergebenden Nachweisgrenzen werden um die Absorptionslänge korrigiert über dem Produkt aus Lichtleistung und der Wurzel aus der Mittelungsdauer in Abbildung 6.11 aufgetragen.

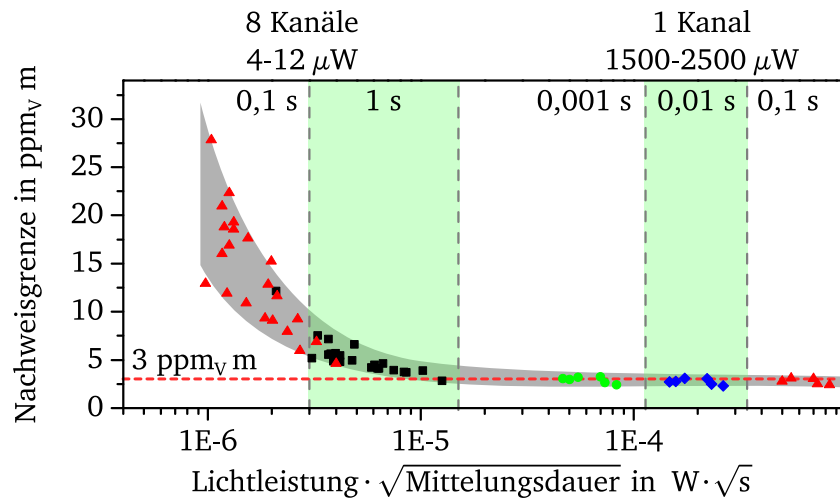


Abbildung 6.11: Die mittleren Nachweisgrenzen jedes Kanals in $\text{ppm}_v \text{ m}$ zeigen auch für unterschiedliche lange Mittelungsdauern nur bis zu einem bestimmten Punkt eine Abhängigkeit von diesem Parameter und von der Lichtleistung. Der Grenzwert von $3 \text{ ppm}_v \text{ m}$ wird nie signifikant unterschritten. Hier limitieren phasenstabile Effekte die Nachweisgrenze.

Der erwartete asymptotische Verlauf findet für alle drei Betriebspunkte bei etwa $3 \text{ ppm}_v \text{ m}$ seinen Grenzwert. Dieser Wert wird als bestmögliche Nachweisgrenze des Spektrometers angenommen und ist ausschließlich durch phasenstabile Störungen limitiert. Er kann erreicht werden, wenn das Produkt aus Lichtleistung und der Wurzel aus der Mittelungsdauer größer als $2 \cdot 10^{-5} \text{ W s}^{\frac{1}{2}}$ wird. Mit der geforderten Zeitauflösung von 0,02 s könnte die minimale Nachweisgrenze daher schon mit einer Lichtleistung von etwa $150 \mu\text{W}$ pro Kanal erreicht werden. Dies bedeutet auch, dass bei den Messungen des Mehrkanal-Spektrometers mit durchschnittlich $6 \mu\text{W}$ Lichtleistung etwa 12 s lang gemittelt werden müsste, um diesen Wert zu erreichen. Diese Möglichkeit wird anhand der Allan-Varianz von Kanal 6 in Abbildung 6.12 untersucht.

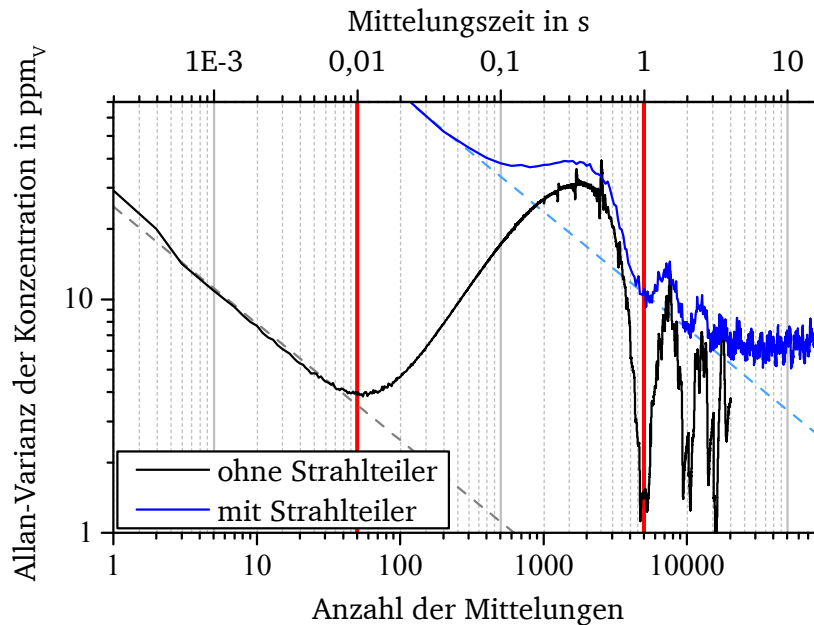


Abbildung 6.12: Die Allan-Varianz von Kanal 6 während Betriebspunkt 2 wird sowohl für die Messungen ohne als auch mit Strahlteiler dargestellt. Die Strichlinien deuten den typischen Verlauf mit einer Steigung von $-0,5$ an, der auf dominierendes weißes Rauschen hindeutet. Mit senkrechten roten Linien werden die bevorzugt gewählten Mittelungsdauern von $0,01$ s und 1 s markiert.

Die Allan-Varianz wird beispielhaft für die Messdaten von Kanal 6 während Betriebspunkt 2 im Mehrkanal-Betrieb und im Einkanal-Betrieb dargestellt. Für beide Signale zeigen die Daten zunächst die erwartete Steigung von $-0,5$ auf der doppelt logarithmischen Skala. Da das Rauschniveau ohne Strahlteiler deutlich niedriger liegt, wird bereits nach einer Mittelungsdauer von $0,01$ s der Einfluss von Konzentrationsdrifts sichtbar. Die Allan-Varianz steigt an, fällt dann jedoch wieder stark ab und weist bei 1 s ein erneutes Minimum auf. Der weitere Verlauf zeigt bei jeder vollen Sekunde ein Minimum. Dies deutet auf eine periodische Konzentrationsschwankung mit der Frequenz von 1 Hz hin, was genau der Taktung des AdBlue-Einspritzventils entspricht. Der Verlauf der Allan-Varianz für die Messung mit Strahlteiler zeigt Ähnlichkeiten, kann jedoch aufgrund des insgesamt höheren Rauschniveaus kein ausgeprägtes Minimum unterhalb der Mittelungsdauer von 1 s aufweisen. Betrachtet man den Verlauf global, so fällt die Kurve bis etwa 4 s mit der Steigung $-0,5$ ab. Das globale Minimum liegt etwa bei einer Mittelungsdauer von 8 s. Dennoch werden Messdaten des Multikanal-Spektrometers in dieser Arbeit zugunsten der höheren Zeitauflösung nur 1 s lang gemittelt, wodurch auch die minimale Nachweisgrenze fast nie erreicht wird (vgl. Tabelle 6.5). Die eingangs geforderte Nachweisgrenze von absolut 100 ppm_v wird jedoch in allen Messungen erreicht.

Mit dem Mehrkanal-Spektrometer kann damit der Konzentrationsverlauf während einer AdBlue-Einspritzung nicht aufgelöst werden. Die Einzelkanalauswertung macht dies jedoch möglich, wie Abbildung 6.13 zeigt. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf während Betriebspunkt 2 auf Kanal 6 mit verschiedenen Mittelungsdauern. Dabei wird deutlich, dass sowohl eine zu kurze als auch eine zu lange Mittelungsdauer dazu führen, dass der

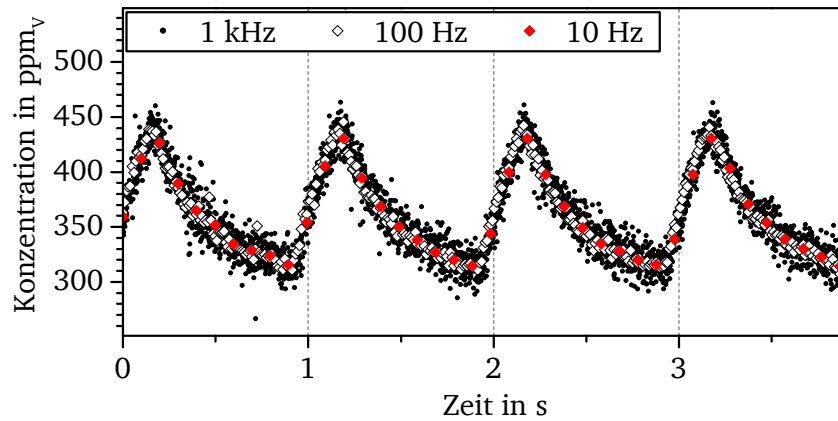


Abbildung 6.13: Die Konzentrationsverläufe von Kanal 6 bei Betriebspunkt 2 in 10 Hz bis 1000 Hz zeigen deutlich den Verlauf einzelner Einspritzzyklen.

Verlauf nicht adäquat abgebildet werden kann. Bei einer zu kurzen Mittelungsdauer zeigt der Verlauf noch deutliches Rauschen, bei einer zu langen Mittelungsdauer werden die Maxima des Verlaufs unterschätzt. Die Einzelkanalauswertung wird daher mit der Mittelungsdauer 0,01 s durchgeführt, was auch schon durch Betrachtung der Allan-Varianz nahegelegt wurde.

Fazit

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, dass mit dem TDLAS-Spektrometer sehr gut in situ in einem Heißgasprüfstand Ammoniakkonzentrationen gemessen werden können. Die gewählte Zeitauflösung bei simultaner Messung von 1 s reicht aus, um auch Übergänge zwischen zwei Betriebszuständen zu vermessen. Die Nachweisgrenzen einzelner Kanäle liegen dabei üblicherweise zwischen 20 ppm_V und 50 ppm_V, was absorptionslängennormiert 3 ppm_V m und 7,5 ppm_V m ergibt. Um sogar einzelne Einspritzzyklen aufzulösen, kann das Spektrometer im Einkanal-Betrieb verwendet werden, was eine Verbesserung der Zeitauflösung auf 0,01 s zur Folge hat. Die Nachweisgrenzen liegen dann im Mittel zwischen 16 ppm_V und 22 ppm_V. Auf diese Weise werden die geforderten Charakteristika einer Nachweisgrenze ≤ 100 ppm_V und einer Zeitauflösung von 0,02 s unterschritten. Ursächlich ist hauptsächlich die ansonsten zu geringe Lichtleistung pro Kanal, wie durch den Vergleich normalisierter Nachweisgrenzen und der Allan-Varianz für beide Betriebsvarianten gezeigt wurde. Die Nachweisgrenze von 3 ppm_V m markiert dabei unabhängig von Mittelungsdauer und Lichtleistung eine untere Grenze, die mit diesem Spektrometer derzeit noch nicht unterschritten wird. Dieser Wert ist durch optische Störungen und das phasenfeste Triggersignal bestimmt. Durch eine Verschiebung der Absorptionslinie auf der Intensitätsrampe des Diodenlasers durch die Wahl einer anderen Halbleitertemperatur könnte die Störung aus dem Auswertebereich heraus bewegt werden. Die verbleibende Standardabweichung des Residuum kann anhand des aktuell bereits nicht betroffenen Bereichs abgeschätzt werden und würde bei etwa $\sigma_{\text{res}} = 5 \cdot 10^{-5}$ statt $8 \cdot 10^{-5}$ liegen. Definitionsgemäß könnte die Nachweisgrenze so bereits auf unter 2 ppm_V m bzw. absolut etwa 12 ppm_V abgesenkt werden. Um bei dieser Nachweisgrenze auch im Mehrkanalbetrieb eine zeitliche Auflösung von mindestens 0,02 s verwirklichen zu können, müssten jedem Kanal etwa 150 μ W Lichtleistung zur Verfügung stehen. Dies könnte durch Austausch des

vorhandenen faseroptischen PLC-Strahlteilers gegen einen derzeit noch nicht für diese Wellenlänge erhältlichen FBT-Strahlteiler bereits erreicht werden.

6.5 Untersuchung zeitlich aufgelöster Konzentrationsverläufe

Mit dem TDLAS-Spektrometer ist es nun möglich, die Konzentration am Austritt des Hydrolysekatalysators entlang jedes Strahlengangs zeitaufgelöst zu untersuchen. Dabei muss zur Untersuchung von Phänomenen im Zeitbereich unter 1 s jedoch auf die Möglichkeit der simultanen Aufzeichnung verzichtet werden. Zunächst werden daher kurze Ausschnitte aus den Einkanal-Messungen gezeigt, um zu prüfen, ob bei jedem Betriebspunkt Konzentrationsschwankungen durch die Einspritzung hervorgerufen werden. Für Betriebspunkt 1, 2 und 4 liegen dazu Messdaten von Kanal 2 vor, der durch den Mittelpunkt des Strömungsrohrs verläuft. Bei Betriebspunkt 3 wurde das Spektrometer ausschließlich mit Strahlteiler eingesetzt, sodass Kanal 2 hier nur mit der Mittelungsdauer von 0,1 s sinnvoll ausgewertet werden kann.

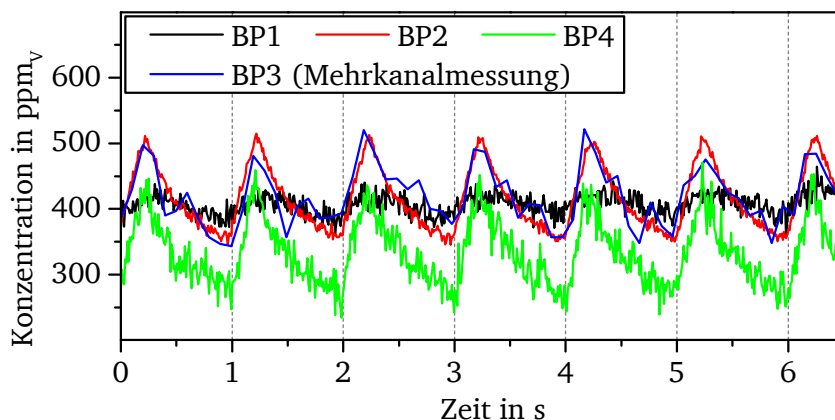


Abbildung 6.14: Konzentrationsverläufe von Kanal 2 durch unterschiedlich lange Mittelungsdauer vor der Auswertung bei Betriebspunkt 1, 2 und 4 mit 100 Hz und bei Betriebspunkt 3 mit 10 Hz zeitaufgelöst. Die Messdaten bei letzterem Betriebspunkt stammen aus einer Mehrkanal-Messung. Alle Verläufe zeigen eine periodische Konzentrationsschwankung mit der Frequenz der Einspritzung.

Die Verläufe zeigen bei allen Betriebspunkten den periodischen Verlauf, der durch die Taktung der AdBlue-Einspritzung von 1 Hz hervorgerufen wird. Die Amplitude ist bei Betriebspunkt 1 jedoch am wenigsten stark ausgeprägt und bei Betriebspunkt 4 etwas größer als bei den übrigen zwei, wobei die Mehrkanalmessung den Verlauf nicht ausreichend genau abbilden kann. Als mögliche Erklärung kommt die größer werdende Strömungsgeschwindigkeit in Frage. Bei Betriebspunkt 1 beträgt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit etwa $3,5 \text{ m/s}$. Sie steigt bei Betriebspunkt 2 auf 12 m/s , beträgt bei Betriebspunkt 3 9 m/s und liegt schließlich bei Betriebspunkt 4 bei 16 m/s . Die Zeit zwischen Einspritzung und Erreichen der Messstelle sinkt damit und entsprechend bleibt der Einspritzverlauf

weniger stark verwischt. Die Mittelwerte liegen für die ersten drei Betriebspunkte mit 407 ppm_V, 415 ppm_V und 419 ppm_V recht nahe beieinander, während bei Betriebspunkt 4 im Mittel nur 330 ppm_V den Laserstrahl passieren. Die noch weiter stromab mittels FTIR-Spektrometer extraktiv gemessene Referenzkonzentration von 400 ppm_V in allen vier Betriebspunkten spricht dafür, dass hier bereits Anzeichen einer inhomogenen Konzentrationsverteilung sichtbar werden. Der Messstrahl könnte bei Betriebspunkt 4 durch eine Region mit einer geringeren als der mittleren Konzentration verlaufen. Die Konzentrationsmesswerte einzelner Kanäle des Spektrometers können dementsprechend nicht anhand des Messwerts an der Referenzstelle bewertet werden, solange nicht eine homogene Verteilung in der Messebene des Spektrometers sichergestellt ist. Entsprechendes muss darüber hinaus auch für die Referenzmessstelle gelten, da hier ebenso nur ein Punkt im Strömungsquerschnitt beprobt wird. Die weitaus längere Laufzeit zwischen Katalysatoraustritt und Referenzmessstelle lässt jedoch vermuten, dass sich die Strömung bis dorthin homogenisiert hat.

Bei der Auswertung der Konzentrationsverläufe über längere Zeiträume gab es prinzipiell zwei unterschiedliche Verlaufsformen, welche im Folgenden anhand zweier Beispiele dargestellt werden. Eine vollständige Übersicht über die Verläufe ist im Anhang A.1 zu finden. Dazu werden die Konzentrationsverläufe der Kanäle 1 und 8 während des Betriebspunktes 3 in Abbildung 6.15 gezeigt. Die Daten stammen aus simultanen Messungen, die eine Zeitauflösung von 1 s aufweisen.

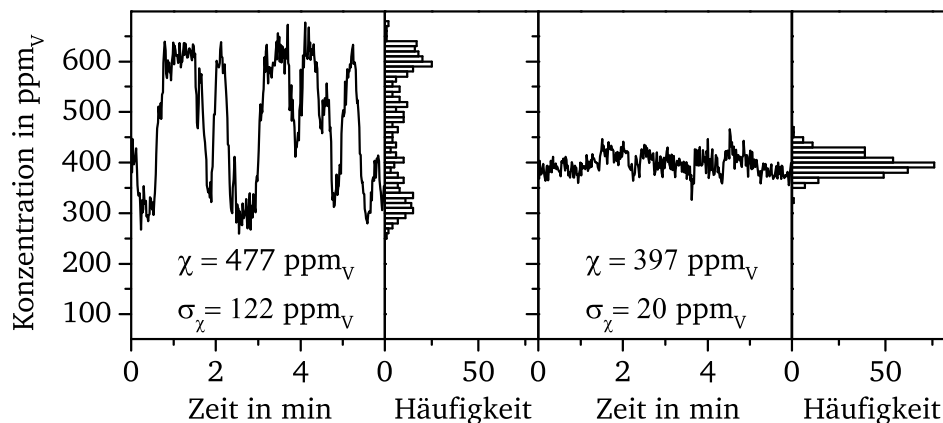


Abbildung 6.15: Die Zeitverläufe der Konzentrationen von Kanal 1 und 8 bei Betriebspunkt 3 stellen zwei Extreme dar. Kanal 1 weist über die dargestellten 6 Minuten einen stark schwankenden Verlauf auf, dessen Histogramm eindeutig zwei Häufungen bei etwa 300 ppm_V und 600 ppm_V zeigt. Der Zeitverlauf der über Kanal 8 gemessenen Konzentration bleibt mit geringer Standardabweichung konstant und liefert ein normalverteiltes Histogramm um 400 ppm_V.

Im linken Verlauf erkennt man deutlich einen stark schwankenden Konzentrationsverlauf. Der Mittelwert liegt mit 477 ppm_V über der Referenzkonzentration. Anhand des Histogramms lassen sich jedoch prinzipiell zwei Regimes voneinander unterscheiden. Ein Zustand mit überwiegend hoher Konzentration bei etwa 600 ppm_V und ein Zustand mit niedriger Konzentration bei 300 ppm_V. Die Zustände bleiben teilweise bis zu einer Minute lang „konstant“ und gehen dann relativ schnell wieder in den jeweils anderen Zustand

über. Eine fehlerhafte Messung wird aufgrund von gleichbleibenden Residuen und Basislinien ausgeschlossen. Demgegenüber steht der rechte Verlauf, der abgesehen von kleineren Schwankungen einen nahezu konstanten Konzentrationswert von 397 ppm_V aufweist. Das zugehörige Histogramm ist deutlich normalverteilt und relativ schmal mit einer Standardabweichung von 20 ppm_V.

Die Änderung der Konzentration ist derart deutlich, dass die Verhältnisse in gewissen Bereichen hinter dem Katalysator als instationär angesehen werden müssen. Da noch weitere Kanäle dieses Verhalten mehr oder weniger stark ausgeprägt aufweisen, lässt sich dieser Bereich räumlich eingrenzen. Deutlich weniger stark, wenn auch erkennbar, fallen die ungleichmäßigen Schwankung bei den Kanälen 2, 3 und 6 auf (vgl. Abbildung A.6). Die übrigen Kanäle zeigen annähernd normalverteilte Histogramme und sind somit nicht betroffen. Durch die schematische Darstellung der Lage der Laserstrahlen in Abbildung 6.16 werden die räumlichen Verhältnisse verständlich.

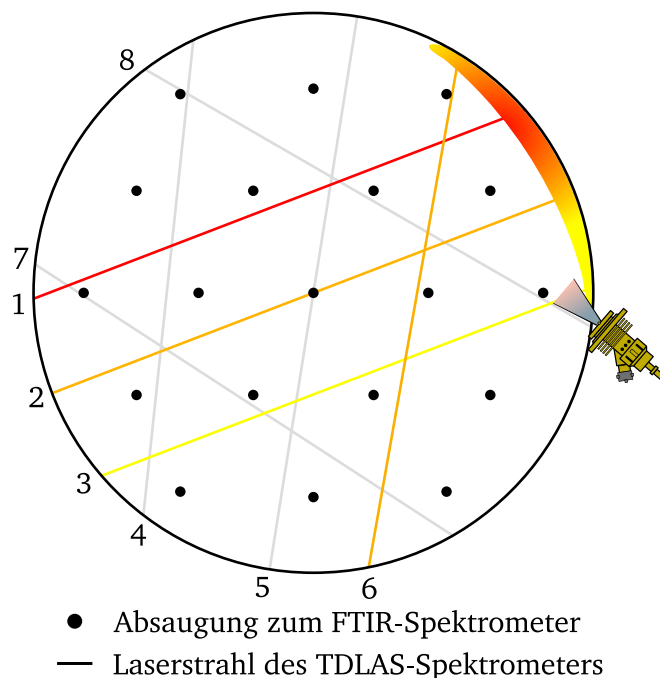


Abbildung 6.16: Durch die Lage der Strahlen in Verbindung mit der Intensität der Konzentrationsschwankung kann der Ort einer möglichen Wandbenetzung mit AdBlue vor dem Katalysator vermutet werden. Die Einbaulage des Einspritzventils macht diese Vermutung plausibel.

Die Messung der Ammoniakkonzentration mit dem FTIR-Spektrometer zeigt auch bei Nutzung der Absaugvorrichtung direkt hinter dem TDLAS-Spektrometer keinerlei Anzeichen für einen instationären Verlauf. Da die Extremwerte meist für mehrere zehn Sekunden bestehen, würde das FTIR-Spektrometer mit seiner Zeitauflösung von 5 s diese auflösen können. Daher muss es sich um ein sehr wandnahes Phänomen handeln, das die Röhrchen der Absaugvorrichtung nicht erreicht. Die vier Röhrchen mit dem geringsten Abstand zur Wand sind 11 mm von ihr entfernt. Eine Benetzung der Wand mit AdBlue vor dem Katalysator könnte dieses Verhalten verursachen. Da Strahl 1 und Strahl 7 auf der linken

Seite sehr nah beieinander liegen, Kanal 7 jedoch keine Instationarität aufweist, wird die Benetzung auf der gegenüberliegenden Seite vermutet. Der eingezeichnete Farbverlauf soll den möglichen Ort der Benetzung verdeutlichen. Die Lage des Einspritzventils macht eine Benetzung der Wand an dieser Stelle je nach Strahlwinkel und Strömungsverhältnissen wahrscheinlich. Auch bei anderen Betriebspunkten weisen mindestens Kanal 1 und 6 ein ähnliches Verhalten auf. Eine Wandbenetzung und demzufolge auch eine Konzentrationsüberhöhung am rechten oberen Rand ist aus diesem Grund wahrscheinlich.

Um die gezeigten Schwankungen um 300 ppm_V bezogen auf die Gesamtlänge des Strahls hervorrufen zu können, müsste in der Nähe der Wand eine sehr hohe Ammoniakkonzentration vorliegen. Auf die Pfadlänge des messenden Kanals bezogen entspricht die Schwankung einer Konzentration von $43,8 \text{ ppm}_V \text{ m}$. In einer dünnen Schicht von 1 mm Dicke entspräche das einer Konzentration von $4,38 \%_V$ Ammoniak. Würde man reines AdBlue verdampfen und sämtlichen enthaltenen Harnstoff umsetzen, resultierte dies in einer Ammoniakkonzentration von etwa $22 \%_V$. Die gemessene Konzentrationsschwankung könnte also durch eine Wandbenetzung kurz vor dem Katalysator hervorgerufen werden.

Fazit

Die Auswertung einzelner zeitlich hoch aufgelöster Konzentrationsverläufe hat zunächst gezeigt, dass die Ammoniakkonzentration hinter dem Katalysator bei jedem Betriebspunkt einen sägezahnartigen Verlauf aufweist, der auf einzelne Einspritzungen zurückzuführen ist. Anhand der Übersicht in Anhang A.2 wird deutlich, dass dies nicht nur für den gezeigten Kanal 2, sondern auch für alle anderen Kanäle gilt. Die Beobachtung der Ammoniakkonzentration über einen längeren Zeitraum konnte genutzt werden, um anhand von instationärem Verhalten einiger Kanäle eine Wandbenetzung und deren Lage im Strömungsrohr zu vermuten. Die Konzentrationsschwankungen waren bei Betriebspunkt 3 sowohl in ihrer Amplitude, als auch in der Anzahl der Kanäle, in denen sie beobachtet werden konnten, am größten, traten jedoch auch bei den anderen Betriebspunkten auf. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass wahrscheinlich keine statistisch stationäre Strömung bezogen auf die Einzelmessungen mit dem FTIR über einen Zeitraum von wenigen Minuten wahrscheinlich vorliegt.

6.6 Rekonstruktion von Konzentrationsverteilungen

Nach der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Methode wird aus den Messungen mit dem TDLAS-Spektrometer für jeden Zeitschritt eine Konzentrationsverteilung rekonstruiert. Die zeitliche Diskretisierung beträgt daher wie auch bei der spektroskopischen Auswertung 1 s. Für die Betriebspunkte 1 bis 3 stehen über die Dauer von je 6 min die Messdaten des TDLAS-Spektrometers zur Verfügung. Die Messungen fanden statt, während auch das extraktive Vergleichsverfahren angewendet wurde, das sich über je 90 min erstreckte. Um eine Änderung des Betriebspunktes während dieser langen Zeit auszuschließen, wurde der zentrale Absaugpunkt 13 in der Rohrmitte vor, in der Mitte von sowie nach der Messreihe mit dem FTIR-Spektrometer beprobt. Die Konzentration änderte sich bei keiner Verteilungsmessung signifikant, das heißt um mehr als 1 %. Daher wurde während der Messreihe angenommen, dass der genaue Zeitpunkt der Messung mit dem TDLAS-

Spektrometer unerheblich für den Vergleich ist, obwohl die vorhergehenden Ergebnisse bereits zeigen, dass kein statistisch stationärer Betriebszustand vorliegt.

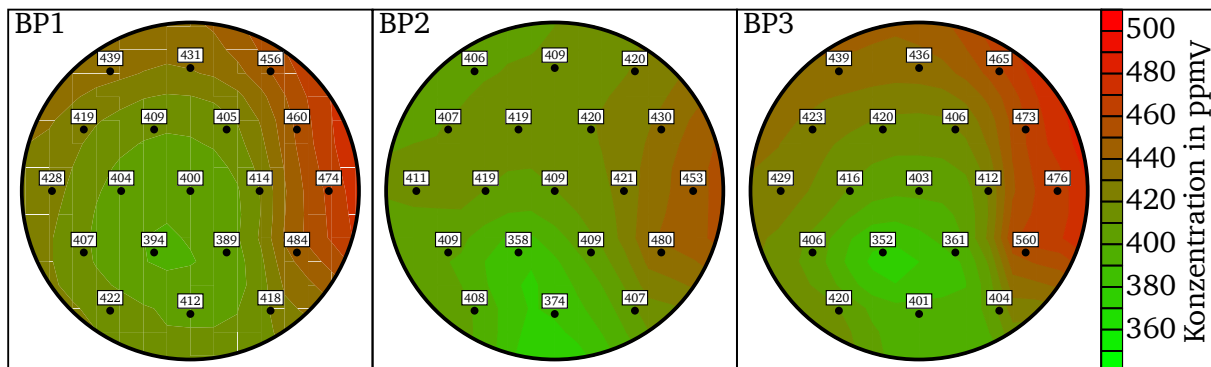


Abbildung 6.17: Die Konzentrationsverteilungen basieren auf der Interpolation der mit dem FTIR-Spektrometer extraktiv und sequentiell gemessenen Ammoniakkonzentrationen. Die Messwerte sind in der Einheit ppm_v an der jeweiligen Absaugstelle notiert. Die flächengemittelten Konzentrationen betragen von links nach rechts 401 ppm_v, 398 ppm_v und 404 ppm_v.

Die Interpolationen der 19 Messpunkte des FTIR-Spektrometers sind in Abbildung 6.17 zu sehen. Diese Ergebnisse stammen direkt vom Industriepartner. Die Referenzverteilungen ähneln sich untereinander recht stark. Sie zeigen bereits, dass an der Wand im rechten oberen Segment die höchsten Konzentrationen auftreten, was die zuvor aufgestellte Hypothese der möglichen Wandbenetzung in diesem Bereich untermauert (vgl. Abbildung 6.16). Die flächengemittelten Konzentrationen liegen mit 401 ppm_v, 398 ppm_v und 404 ppm_v innerhalb von 1 % um den stromab gemessenen Referenzwert von 400 ppm_v. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Abweichungen durch ein inhomogenes Strömungsfeld hervorgerufen werden können. Die flächengemittelte Konzentration hinter dem Katalysator muss daher nicht mit der Konzentration nach Durchmischung stromab übereinstimmen. Vielmehr müsste ein massenstromgemittelter Konzentrationswert auf Basis der zweidimensionalen Massenstromverteilung in axialer Richtung hinter dem Katalysator ermittelt werden.

Zunächst wird nun geprüft, ob die tomographische Auswertung bei gegebener Strahlanordnung und bei tatsächlich vorliegender Verteilung nach Abbildung 6.17 überhaupt in der Lage wäre, diese auf Basis von TDLAS-Messungen zu rekonstruieren. Daher werden die Konzentrationen berechnet, die während der gesamten extraktiven Messung im Mittel entlang der 8 Strahlen vorliegen müssten, wenn die Referenzverteilungen jederzeit zuträfen. Dazu wird das Linienintegral entlang jedes Strahls auf der jeweiligen Referenzverteilung gebildet. Die so ermittelten Sollwerte der einzelnen Kanäle werden wiederum als Eingangsgrößen für den tomographischen Algorithmus genutzt. In Abbildung 6.18 werden die sich ergebenden Verteilungen dargestellt. Kanal 7 bei Betriebspunkt 2 wurde in diesem Test in der Rekonstruktion nicht berücksichtigt, da dieser während der TDLAS-Messungen keine validen Ergebnisse lieferte (vgl. Abschnitt 6.4). Dies hat jedoch nur einen untergeordneten Einfluss auf die rekonstruierte Verteilung, wie Untersuchungen zeigten (vgl. Anhang A.3).

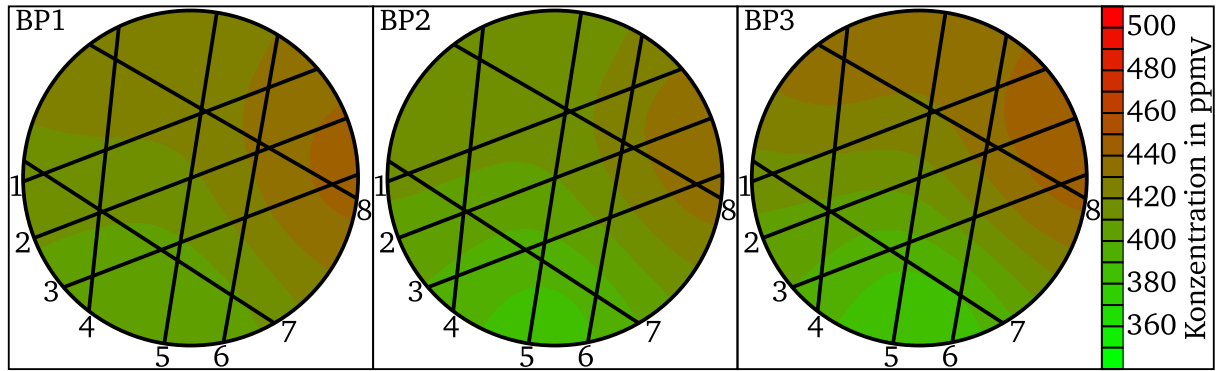


Abbildung 6.18: Die Linienintegrale entlang der Laserstrahlen auf den Referenzverteilungen liefern Erwartungswerte für jeden Kanal, die hier als Eingangsgrößen für die tomographische Rekonstruktion dienen. Die so ermittelten Verteilungen dienen als Indikator für die Funktionalität des Rekonstruktionsalgorithmus. Die flächengemittelten Konzentrationen betragen von links nach rechts 421 ppm_v, 412 ppm_v und 419 ppm_v.

Die Minima finden sich in jeder Verteilung am unteren Rand des Querschnitts etwa mittig, während die Maxima in der rechten Hälfte auch ähnlich angeordnet sind wie in der Referenzverteilung. Die Extremwerte der Verteilung sind jedoch jeweils weniger stark ausgeprägt und die rekonstruierten Verteilungen erscheinen insgesamt homogener. Mit 421 ppm_v, 412 ppm_v und 419 ppm_v werden die flächengemittelten Konzentrationen durch die Rekonstruktion anhand der Linienintegrale um etwa 5 % angehoben. Insgesamt ist also festzustellen, dass die tomographische Rekonstruktion durchaus die Struktur der Referenzverteilungen qualitativ rekonstruieren kann, falls diese auch tatsächlich in der Messebene vorliegen.

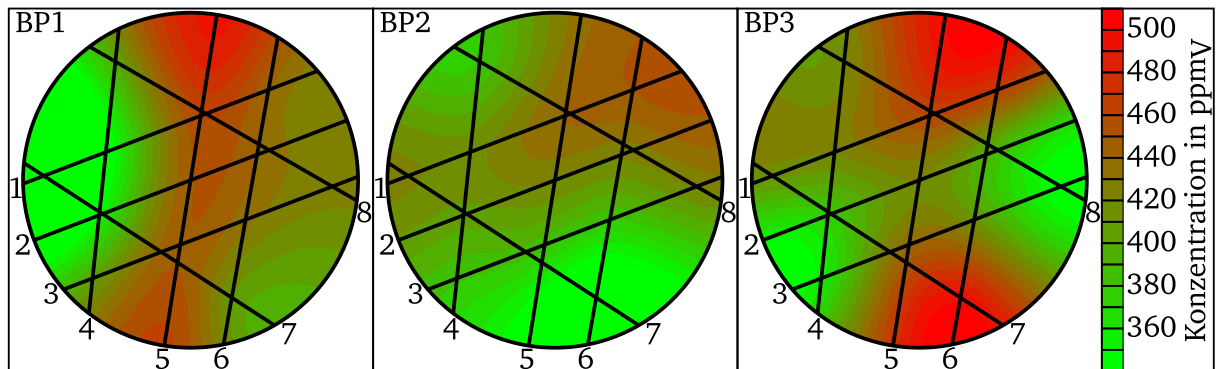


Abbildung 6.19: Die TDLAS-Konzentrationsverteilungen werden für jeden Zeitschritt über die gesamte Messdauer von 6 min gemittelt dargestellt. Kanal 7 wurde bei Betriebspunkt 2 aufgrund des Defekts nicht berücksichtigt und wird deshalb nicht dargestellt. Die flächengemittelten Konzentrationen betragen von links nach rechts 411 ppm_v, 399 ppm_v und 424 ppm_v.

Aus den Messungen über 6 min mit der Zeitauflösung von 1 s ergeben sich 360 Verteilungen für jeden Betriebspunkt. Daraus wird eine zeitlich gemittelte Konzentrationsverteilung bestimmt, um diese mit den Verteilungen des extraktiven Verfahrens zu vergleichen. Die drei mittleren Verteilungen der TDLAS-Messtechnik sind in Abbildung 6.19 darge-

stellt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt zunächst auf, dass sich die tomographisch rekonstruierten TDLAS-Verteilungen und die Referenzverteilungen aus Abbildung 6.17 qualitativ voneinander unterscheiden. Dabei ähneln sich die TDLAS-Verteilungen von Betriebspunkt 1 und 3 dahingehend, dass nun zwei Maxima etwa an den Wänden bei den Strahlen 5 und 6 auftreten. Etwa 90° verdreht dazu weisen diese beiden Verteilungen an den Wänden zwei Minima auf, die besonders bei Betriebspunkt 3 ausgeprägt sind. Die Extremwerte sind bei den Betriebspunkten 1 und 3 darüber hinaus ausgeprägter als bei der Referenz. Die Verteilung von Betriebspunkt 2 ist dagegen der Referenzverteilung etwas ähnlicher. Das Minimum liegt am unteren Rand, während sich das Maximum am oberen rechten Rand befindet.

Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei einem Vergleich der flächengemittelten Konzentrationen. Während diese für Betriebspunkt 2 innerhalb von 0,3 % übereinstimmen, überschätzt die Tomographie die mittlere Konzentration bei Betriebspunkt 1 um 2,5 % und bei Betriebspunkt 3 um 5 %. Somit ist wieder die Übereinstimmung bei Betriebspunkt 2 am größten und bei Betriebspunkt 3 am geringsten. Wie im Abschnitt 4.3 erläutert, beträgt die systematische Unsicherheit der TDLAS-Messungen ebenfalls 5 %. Die Übereinstimmung der flächengemittelten Konzentrationen liegt somit im Bereich dieser Unsicherheit.

Die Frage drängt sich auf, ob die Ergebnisse aufgrund des nicht berücksichtigten Kanals 7 bei Betriebspunkt 2 derart ausfallen. Testweises wird daher Kanal 7 auch aus den anderen Rekonstruktionen entfernt. Die Gegenüberstellung im Anhang A.3 zeigt, dass die Verteilung sich dadurch nur verschiebt, die charakteristischen Minima und Maxima jedoch weiterhin sichtbar bleiben.

Es wurde bereits festgestellt, dass die Extremwerte bei den TDLAS-Verteilungen durchweg stärker ausgeprägt sind als bei den Referenzverteilungen. Dabei weist Betriebspunkt 3 die größte Inhomogenität vor Betriebspunkt 1 und schließlich Betriebspunkt 2 auf. Diese Verhältnisse sind in den Referenzverteilungen zwar deutlich weniger stark, aber dennoch erkennbar wiederzufinden. Da bei der Untersuchung der zeitlich aufgelösten Konzentrationsverläufe im vorangegangenen Abschnitt 6.5 die stärksten Schwankungen bei Betriebspunkt 3 aufgetreten sind, liegt die Vermutung nahe, dass dies mit dem Maß der Inhomogenität der Verteilungen in Zusammenhang steht. Das instationäre Verhalten könnte verursachen, dass bei der in situ Messung während der vergleichsweise kurzen Zeit von 6 min im Mittel nicht die gleichen Konzentrationen vorlagen, wie über die Dauer der extraktiven Messung. Dies gilt insbesondere, da die Schwankungen im Sekunden- bis Minutenbereich auftreten.

Die zeitlich mit 1 s auflösenden TDLAS-Verteilungen geben hier eine tiefere Einsicht und sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Aus dem Zeitverlauf von Abbildung 6.15 wurden zwei Zeitpunkte während Betriebspunkt 3 ausgewählt. Ein Zeitpunkt, zu dem Kanal 1 Konzentrationen auf dem hohen Niveau misst (1:00 min) und einer, als Kanal 1 eine niedrige Konzentration aufweist (2:30 min), werden verglichen. Zunächst wird erkennbar, dass die Einzelbilder keine zwei ausgeprägten Maxima aufweisen, wie das gemittelte Bild aus Abbildung 6.19. In der Tat oszilliert die Lage des Maximums nicht nur in diesen beiden Einzelbildern. Bei Betrachtung der gesamten Sequenz tritt zu jedem Zeitpunkt immer nur ein deutliches Konzentrationsmaximum am Rand auf. Darüber hinaus weist die Ver-

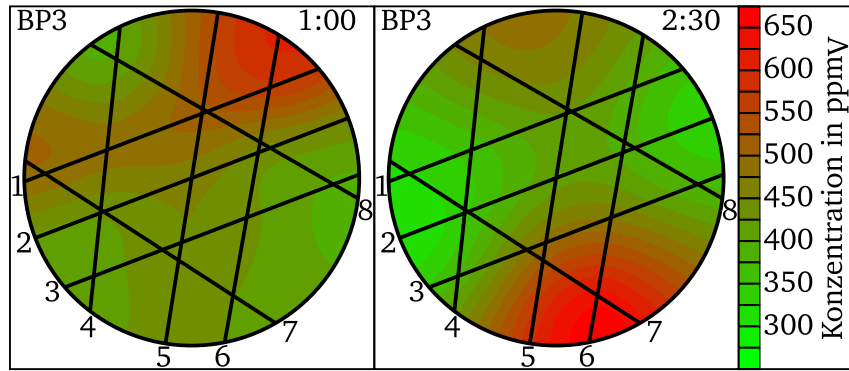


Abbildung 6.20: Die hier dargestellten TDLAS-Konzentrationsverteilungen basieren auf je einem Zeitpunkt nach 1:00 min bzw. 2:30 min aus den bereits in Abbildung 6.15 auszugsweise gezeigten Zeitverläufen des Betriebszustands 3. Die Lage des Maximums an der Wand oszilliert zwischen oben rechts und unten.

teilung vom Zeitpunkt 1:00 min qualitativ eine gewisse Ähnlichkeit zur Referenzverteilung von Betriebspunkt 3 auf. Man beachte allerdings die abweichende Farbskalierung, die der größeren Spanne an Konzentrationswerten bei den Einzelmessungen geschuldet ist. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass während der 90 min Messzeit überwiegend eine solche Verteilung vorgelegen haben muss. Der von der TDLAS-Messung erfasste zeitliche Ausschnitt mit einem im Mittel ebenso häufig auftretenden Maximum am unteren Rand kann daher nicht die gleiche mittlere Verteilung liefern. Die größere Spanne der Extremwerte kann auf die extrem überhöhten Konzentration im Randbereich durch Wandbenetzung vor dem Katalysator zurück geführt werden. Während diese sich in den TDLAS-Messungen niederschlägt und daher auch in die rekonstruierten Verteilungen mit einfließt, wird das Phänomen von den FTIR-Messungen nicht erfasst.

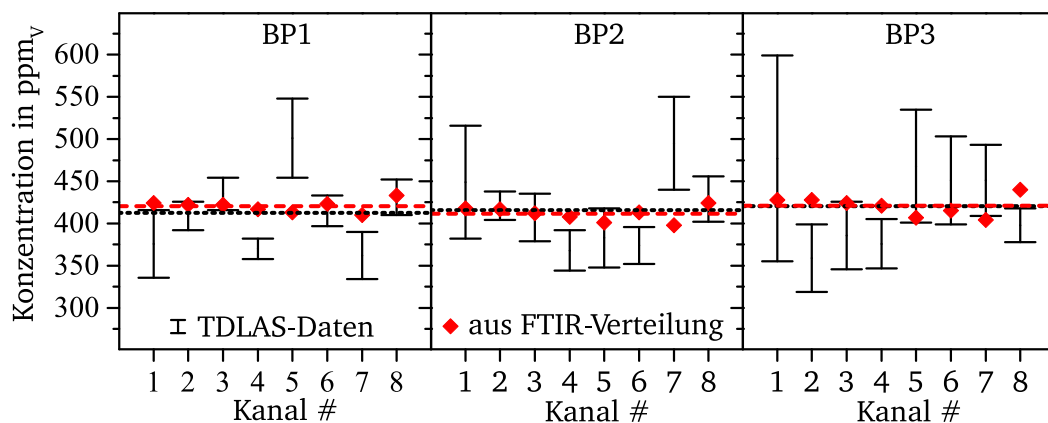


Abbildung 6.21: Die Mittelwerte der zeitlich aufgelösten Konzentrationsverläufe und die zugehörigen Standardabweichungen sind als schwarze Fehlerbalken dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte der Linienintegrale entlang der 8 TDLAS-Strahlen auf den Referenz-Konzentrationsverteilungen als rote Rauten aufgetragen. Die roten und schwarzen Strichlinien markieren den jeweiligen Mittelwert der 8 Kanäle. Sie betragen v.l.n.r 412 ppm_v, 416 ppm_v und 421 ppm_v für die TDLAS-Messung und 421 ppm_v, 411 ppm_v und 421 ppm_v für die FTIR-Messung.

Als Letztes werden nun die im Mittel mit TDLAS gemessenen Konzentrationen mit den Linienintegralen entlang der Laserstrahlen auf den Referenzverteilungen verglichen. Diese werden in Abbildung 6.21 einander gegenübergestellt. Die Werte der Linienintegrale (Rauten) liegen vergleichsweise nah beieinander, die mit TDLAS gemessenen Werte zeigen eine deutlich größere Standardabweichung. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Mittelwert aus allen 8 Einzelmessungen (Strichlinien) für jeden Betriebspunkt um höchstes 2 % vom jeweiligen Mittelwert der Referenzwerte abweichen. Dadurch kann die Aussage getroffen werden, dass im Mittel über alle Kanäle und ohne Berücksichtigung der räumlichen Verteilung innerhalb der Unsicherheit des TDLAS-Spektrometers (5 %) für alle Betriebspunkte die Referenzkonzentration bestätigt wurde.

Fazit

Die Rekonstruktion von Konzentrationsverteilungen in der Messebene durch 8 simultan gemessene Konzentrationswerte ist mit dem entwickelten TDLAS-Spektrometer gelungen. Im Anwendungsfall konnten Verteilungen in einem zeitlichen Abstand von 1 s zueinander erstellt werden. Der Vergleich der mittleren Verteilungen mit den als Referenz betrachteten extraktiven FTIR-Messungen zeigte jedoch Unterschiede. Ursächlich hierfür ist das teilweise stark instationäre Verhalten innerhalb des Messvolumens, insbesondere im Randbereich der Strömung. Während der 6 Minuten dauernden TDLAS-Messung hat im Mittel nicht die gleiche Konzentrationsverteilung vorgelegen, wie über die gesamten 90 Minuten Messdauer der Referenzmessung, was auch schon bei Betrachtung der Zeitverläufe der Konzentrationen beschrieben wurde. Hätten die „Referenzverteilungen“ stationär vorgelegen, so hätten sich mit dem TDLAS-Sensor ähnliche Verteilungen ergeben, was anhand von simulierten Messungen gezeigt wurde. Darüber hinaus konnte dadurch gezeigt werden, dass der tomographische Algorithmus, selbst bei Ausfall eines Strahls, in der Lage ist, die Referenzverteilung qualitativ nachzubilden. Berücksichtigt man die räumliche Verteilung der Konzentration nicht und mittelt alle Messungen, sowohl zeitlich als auch untereinander, so stimmen die Ergebnisse des TDLAS-Sensors innerhalb von 2 % mit den FTIR-Messungen überein.

Anhand der zeitlichen Auswertung der Einzelkanäle wurde bereits auf oszillierende Schwankungen in der Größenordnung von 100 ppm_V bis 300 ppm_V hingewiesen. Die Tatsache, dass das FTIR-Spektrometer diese nicht auflösen kann, lässt auf ein räumlich nah an der Wand des Strömungskanals liegendes Phänomen schließen. Eine Benetzung der Wand vor dem Katalysator ist denkbar und wurde auch mit der Position des Einspritzventils vereinbar herausgearbeitet. Tritt AdBlue flüssig in den Katalysator ein, können Ammoniakkonzentrationen bis etwa 22 %_V entstehen, die bereits auf einer Länge von 0,2 mm entlang des TDLAS-Strahls ausreichend für die beobachteten Schwankungen sind. Da keine Entnahmestelle sich näher als 11 mm an der Wand befindet, könnten diese Phänomene dem FTIR-Spektrometer verborgen bleiben.

Die erreichten Nachweisgrenzen in dieser Prozessumgebung lagen mit durchschnittlich 20 ppm_V - 50 ppm_V unter der geforderten Nachweisgrenze von 100 ppm_V. Die erforderliche zeitliche Auflösung von 0,02 Hz konnte durch zu geringe Lichtleistungen pro Kanal bei gleichzeitiger Nutzung aller 8 Kanäle nicht erreicht werden. Im vorliegenden Prozess konnten jedoch im Einkanalbetrieb mit einer zeitlichen Auflösung von 0,01 s Nachweisgrenzen zwischen 16 ppm_V und 22 ppm_V erreicht werden. Weitere Untersuchungen haben

gezeigt, dass durch eine Erhöhung der Lichtleistung pro Kanal um einen Faktor 25 auf etwa $150\text{ }\mu\text{W}$ nötig wären, um die geforderten Charakteristika auch im Mehrkanalbetrieb zu erreichen. Der genutzte faseroptische Strahlteiler in PLC-Bauweise wies etwa 98 % Verluste auf. Mit einem speziell auf die verwendete Wellenlänge von 2200 nm optimierten Strahlteiler in FBT-Bauweise könnten diese Verluste drastisch gesenkt werden, so dass nur durch den Austausch dieses Bauteils bereits die erforderliche Lichtleistung pro Kanal zur Verfügung stünde. Zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit konnte ein solcher Strahlteiler jedoch noch nicht beschafft werden.

Kapitel 7

Einsatz des Spektrometers an einem Motorprüfstand

Durch seine spektroskopische und konstruktive Auslegung ist das TDLAS-Spektrometer auch zur Anwendung an Abgasprüfständen geeignet. Der bisherige Einsatz am Heißgasprüfstand der Robert Bosch GmbH in Kapitel 6 fand jedoch unter Bedingungen statt, unter denen ausschließlich heiße Umgebungsluft mit AdBlue gemischt das Spektrometer passierten. Den zusätzlichen Herausforderungen durch typische Abgasbedingungen wie beispielsweise Fremdabsorption durch hohe Wasserkonzentrationen u.a. (vgl. Abschnitt 4.3) oder hohe Partikelbeladung der Strömung muss sich das Spektrometer in diesem Kapitel stellen. Im Folgenden wird der Einsatz des Spektrometers an einem Vollmotor gezeigt. Der genutzte Reihensechszylinder-Dieselmotor wird dafür vom Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Fahrzeugantriebe (VKM) der Technischen Universität Darmstadt zugänglich gemacht.

7.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Untersuchungsobjekt ist ein Motorprüfstand mit Reihensechszylinder-Dieselmotor des Typs BR1600 der MTU Friedrichshafen GmbH mit 10,5 L Hubraum. Der schematische Prüfstandsaufbau ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Der Motor verfügt über eine zweistufige Aufladung durch Turbolader sowie über gekühlte externe Abgasrückführung (AGR). Mit einer Bremse können verschiedene Motorlasten simuliert werden. Zur Abgasreinigung befindet sich lediglich ein SCR-System am Prüfstand und somit werden insbesondere unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Partikel nicht entfernt, bevor das Abgas das TDLAS-Spektrometer passiert. Die SCR-Einspritzanlage Bosch Denoxtronic 2.2 dosiert das AdBlue etwa 1 m stromauf des SCR-Katalysators automatisiert in den Abgasstrom. Als Sollwert dient das Dosierverhältnis, gebildet durch den Quotienten aus tatsächlich eingebrachtem Ammoniak und der stöchiometrisch notwendigen Menge, um 100 % der NO_x -Rohemissionen zu reduzieren. Als Abgasmesstechnik kommt eine Abgasmessanlage des Typs AVL AMA 4000 zum Einsatz, die Absaugvorrichtungen 2,6 m stromauf und 0,8 m stromab des SCR-Katalysators nutzt. Dadurch können die Abgasbedingungen, insbesondere die NO_x -Konzentrationen zur Rückführung in die SCR-Dosierregelung, vor und

nach dem SCR-System analysiert werden. Eine Messung der Ammoniakkonzentration ist damit jedoch nicht möglich.

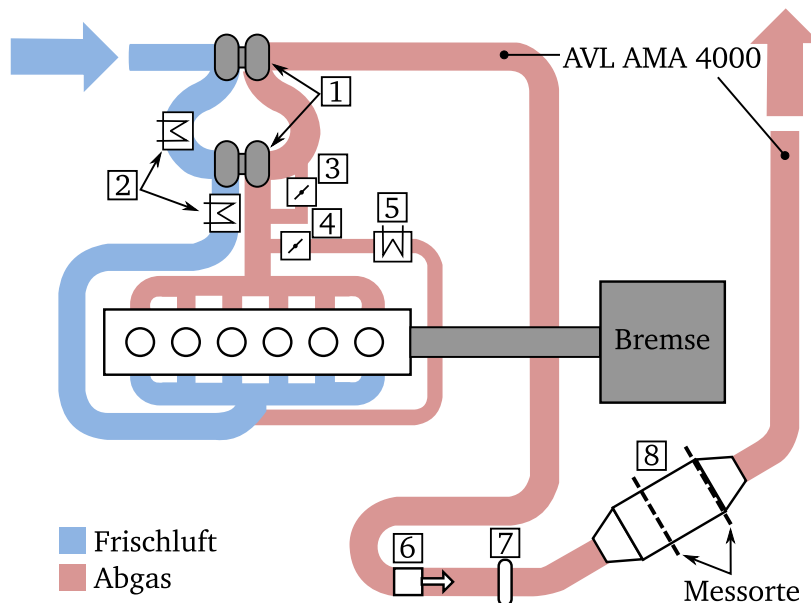


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau des Motorprüfstandes: 1 - Turbolader; 2 - Ladeluftkühler; 3 - Bypassventil; 4 - AGR-Ventil; 5 - Abgaskühler; 6 - SCR-Dosiereinheit; 7 - Mischer; 8 - Katalysator, zweigeteilt

Der SCR-Katalysator hat einen Innendurchmesser von 275 mm und besteht aus zwei Teilen. Die Schnittstelle befindet sich nach etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Katalysatorlänge. Dadurch können Messungen mit dem TDLAS-Spektrometer sowohl hinter als auch direkt im Katalysator durchgeführt werden. Drei stationäre Betriebszustände werden untersucht, wie in Tabelle 7.1 dargestellt. Es wird zunächst ein Standardbetriebspunkt gewählt, bei dem die Abgastemperatur für eine vollständige Reduktion der Stickoxide nicht ausreicht. Zusätzlich wird das AdBlue um 10 % überdosiert. Hinter dem Katalysator steht so ausreichend Ammoniak für die spektroskopische Detektion zur Verfügung. Der zweite Betriebspunkt zeichnet sich durch eine höhere Motorlast bei gleichbleibender Drehzahl aus. Dadurch ändern sich jedoch auch Abgastemperatur und -massenstrom und die Stickoxidproduktion steigt. Das AdBlue-Dosierverhältnis wird auf 110 % belassen. Die höhere Temperatur hat zudem eine optimierte Stickoxidminderung im SCR-Katalysator zur Folge. Bei Betriebspunkt 3 wird schließlich durch Verringerung Aufladung bei gleichbleibender Motorlast der Betriebspunkt mit der höchsten Abgastemperatur erreicht. Die hohe Temperatur und eine Anhebung des AdBlue-Dosierverhältnisses auf 120 % führen zu einer fast vollständigen Reduktion des Stickoxide.

7.1.1 Vorgenommene Änderungen am Spektrometer

Die Spektrometerkomponenten sind weitestgehend identisch mit denen, die in Kapitel 5 beschrieben wurden. Lediglich der Prozesszugang muss für die Anwendung an diesem Abgassystem angepasst werden, weil der verwendete SCR-Katalysator einen größeren Durch-

Tabelle 7.1: Die stationären Betriebspunkte des Dieselmotors unterscheiden sich von Betriebspunkt 1 zu 2 in der gesteigerten Motorlast bei gleichbleibender Drehzahl, was die Abgastemperatur erhöht. Bei Betriebspunkt 3 wird die Abgastemperatur durch geringere Aufladung noch weiter angehoben. Außerdem steigt hier das Dosierverhältnis von AdBlue. Zusätzlich werden ausgewählte Messwerte der AMA 4000 angegeben.

Betriebspunkt	BP1	BP2	BP3
Drehzahl in min^{-1}	1300	1300	1300
Drehmoment in N m	650	1000	1000
Abgasmassenstrom in kg/h	770	800	680
Abgastemperatur an Spektrometer in K	470	570	640
Dosierverhältnis AdBlue in –	1,1	1,1	1,2
NO_x -Rohemission in ppm_V	764	1193	1566
NO_x -Konzentration nach SCR-Kat in ppm_V	571	25	1
O_2 -Konzentration nach SCR-Kat in %	13,2	10,1	8,0
CO_2 -Konzentration nach SCR-Kat in %	5,5	7,7	9,3

messer hat. In Abbildung 7.2 ist das hinter dem SCR-Katalysator eingebaute TDLAS-Spektrometer zu sehen. Der hier verwendete Edelstahlring hat wie der Katalysator einen Innendurchmesser von 275 mm, was die Absorptionslängen der einzelnen Strahlen auf Werte zwischen 247 mm und 275 mm anwachsen lässt.

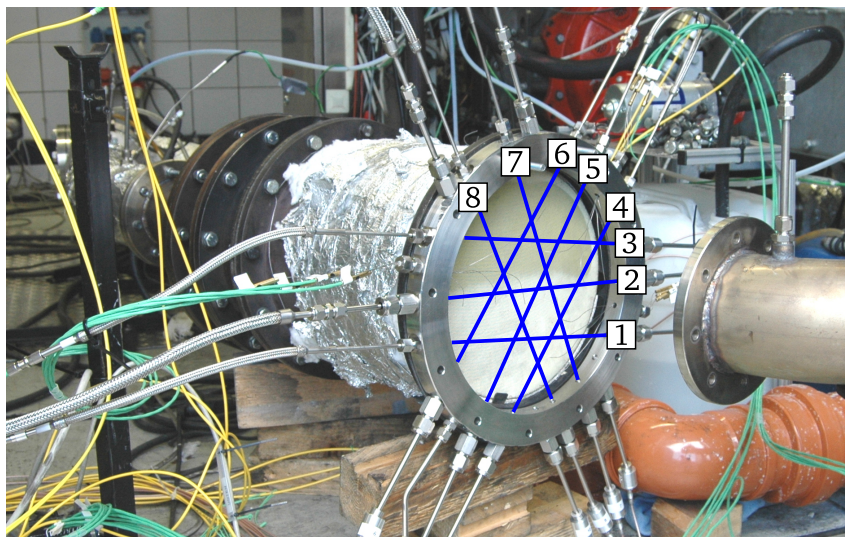


Abbildung 7.2: Die Fotografie zeigt das Spektrometer eingebaut in Strömungsrichtung hinter dem SCR-Katalysator. Zusätzlich ist die Lage und Nummerierung der acht Laserstrahlen eingezeichnet.

Die Betriebsstrategie des Spektrometers wurde für die Messungen am Motorprüfstand nicht angepasst. Das heißt, dass der betrachtete Spektralbereich weiterhin mit einer Frequenz von 5039,8 Hz abgetastet wird und die Laserbetriebsparameter aus Tabelle 6.2 auch für die folgenden Messungen gelten. Folglich wird das dynamische Abstimmverhalten aus Abbildung 6.3 zur Auswertung genutzt. Vor der Anpassung des Voigt-Modells an die Mess-

daten kommt wieder das Savitzky-Golay-Filter mit den bereits bewährten Parametern der Fensterbreite von 15 Datenpunkten und einer Polynomordnung von 5 zum Einsatz.

Das Voigt-Linienmodell kann für diese Messungen nicht korrekt anhand der Linienformparameter aus HITRAN2012 [89] oder den verbesserten Parametern aus dieser Arbeit (Abschnitt 4.3) vorausberechnet und dann an die Messdaten angepasst werden, da sich die veränderte Gaszusammensetzung auf die Stoßverbreiterung und damit auf die Formfunktion Φ auswirkt. Die Halbwertsbreite $\gamma_{\text{Stoß}}$ des Lorentz-Anteils am Voigt-Profil kann zwar nach Gleichung 2.20 bestimmt werden, sofern für alle auftretenden Spezies die Partialdrücke p_i und Stoßverbreiterungskoeffizienten $\hat{\gamma}_i$ bekannt sind. Die Recherchen aus Abschnitt 4.2 haben jedoch gezeigt, dass die Koeffizienten bisher nur für synthetische Luft und Kohlendioxid veröffentlicht wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die aufwendige experimentelle Bestimmung der Stoßverbreiterungskoeffizienten aller vorkommenden Gasspezies verzichtet. Stattdessen wird im Folgenden die Halbwertsbreite des Lorentz-Anteils am Voigt-Linienmodell als zusätzlicher freier Parameter an die Messdaten angepasst. Durch diese Vorgehensweise ist eine genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung und der Stoßverbreiterungskoeffizienten für die Auswertung nicht notwendig.

7.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Ergebnisse der spektroskopischen Auswertung für bestimmte Kombinationen aus Messort, Betriebspunkt und Spektrometerbestückung gezeigt. Zunächst wird auf die Messungen hinter dem Katalysator eingegangen, während nur Kanal 2 des Spektrometers mit der gesamten verfügbaren Lichtleistung des DFB-Lasers durchstrahlt wird. Anschließend werden die Ergebnisse von Mehrkanal-Messungen zwischen den Katalysator-Bausteinen gezeigt, für die das Licht auf alle acht Kanäle verteilt wird.

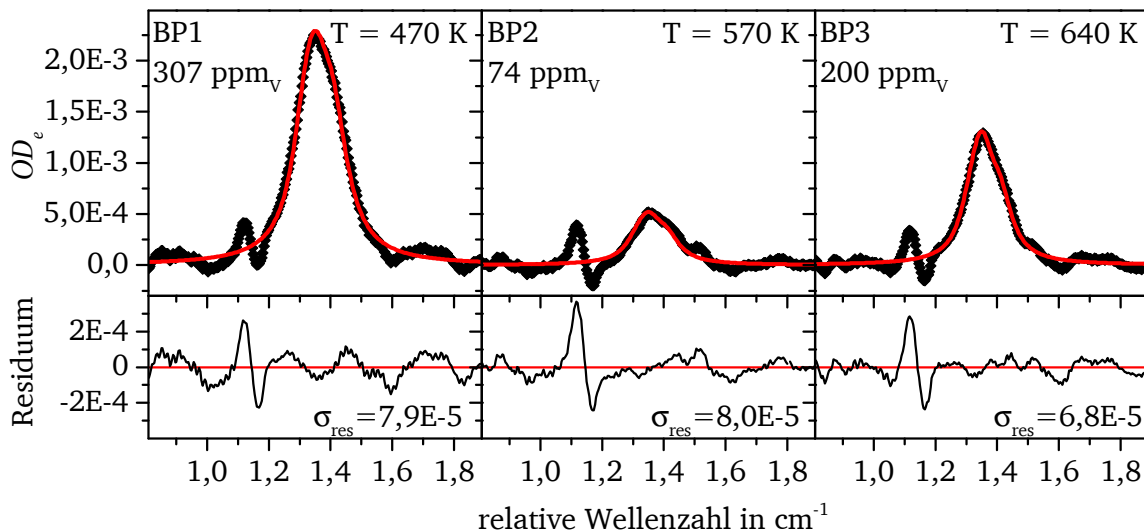


Abbildung 7.3: Einzelspektren von Messungen direkt hinter dem Katalysator im Einzelkanalbetrieb des Spektrometers nach Auswertung von 0,01 s lang gemittelten Rohdaten.

In Abbildung 7.3 werden die Messdaten und angepassten Voigt-Linienformfunktionen für alle drei Betriebspunkte gezeigt. Dabei liegen der Auswertung über einen Zeitraum von 0,01 s gemittelte Daten zu Grunde, identisch mit der Mittelungszeit der Einkanalmessungen am Heißgasprüfstand. Bei Betriebspunkt 1 wird eine Ammoniakkonzentration von 307 ppm_V gemessen. Durch Erhöhung der Temperatur hin zu Betriebspunkt 2 verringert sich die gemessene Ammoniakkonzentration auf 74 ppm_V. Dies lässt sich durch die höhere Katalysatoraktivität erklären, wodurch wird mehr Ammoniak umgesetzt wird. Bei Betriebspunkt 3 werden schließlich mit 200 ppm_V wieder höhere Konzentrationen gemessen, weil das Dosierverhältnis insgesamt erhöht wurde. Basierend auf diesen Momentaufnahmen ergeben sich die Nachweisgrenzen nach Gleichung 3.6 von links nach rechts zu 10,6 ppm_V, 11,4 ppm_V und 10,4 ppm_V. Über die gesamte Messdauer von jeweils etwa 5 min stellen sich Medianwerte von 11,2 ppm_V, 11,4 ppm_V und 12,5 ppm_V ein. Absorptionslängennormiert wird somit für die in diesem Fall vorliegenden 275 mm wieder eine bereits in Kapitel 6 diskutierte minimale Nachweisgrenze von etwa 3 ppm_V m erreicht. Der etwas schlechtere Wert bei Betriebspunkt 3 ist der insgesamt geringeren Linienstärke der genutzten Absorptionsübergänge bei höherer Temperatur geschuldet. Das Residuum zeigt bei den untersuchten Temperaturen keinen Hinweis auf eine vorliegende Beeinflussung durch Fremddabsorption. Deutlich zu sehen ist jedoch wieder der Störimpuls bei etwa 1,15 cm⁻¹ der bereits in anderen Messungen beobachtet werden konnte und auf das Triggersignal der Lasermodulation zurückzuführen ist. Da dieses Phänomen zwischen den Messungen am Motorprüfstand und denen am Heißgasprüfstand noch nicht bekannt war, konnten auch keine Gegenmaßnahmen eingeleitet werden.

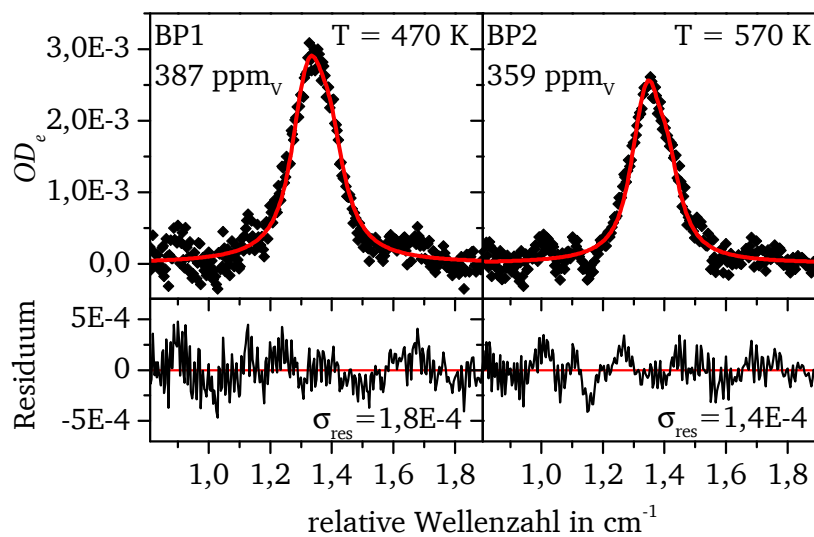


Abbildung 7.4: Einzelspektren nach Auswertung von 1 s lang gemittelten Rohdaten. Das Spektrometer wurde hier zwischen den Katalysator-Bausteinen im Mehrkanal-Betrieb eingesetzt.

Die gleiche Darstellungsform findet sich für die Mehrkanalmessungen im Katalysator in Abbildung 7.4. Auch hier weisen die Ergebnisse eine zu den bisherigen Mehrkanalmessungen identische Zeitauflösung von 1 s auf. Die Auswertung zeigt dabei grundsätzlich höhere Ammoniakkonzentrationen als nach dem Katalysator. Es ist davon auszugehen, dass nach nur $\frac{1}{3}$ der Katalysatorlänge die Reduktion der Stickoxide noch nicht abgeschlossen ist,

und somit ist dies plausibel. Ebenso wäre es möglich, dass sich noch nicht der gesamte Harnstoff in Ammoniak umgewandelt hat, da auch diese Reaktionen im SCR-Katalysator stattfinden. Das Verhältnis aus den gemessenen Konzentrationen im und nach dem Katalysator ist daher nicht aussagefähig über den Fortschritt der Reduktion. Die Nachweisgrenzen liegen bei den gezeigten Daten links bei 23,9 ppm_V und rechts bei 19,6 ppm_V. Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt, können die Nachweisgrenzen im Mehrkanalbetrieb nicht den Bestwert erreichen. Die Medianwerte sind 20,1 ppm_V m und 27,2 ppm_V m und liegen absorptionslängennormiert bei 5,5 ppm_V m und 7,5 ppm_V m. Damit liegen auch diese Werte im Bereich der Mehrkanalmessungen am Heißgasprüfstand, die in Tabelle 6.5 aufgelistet sind.

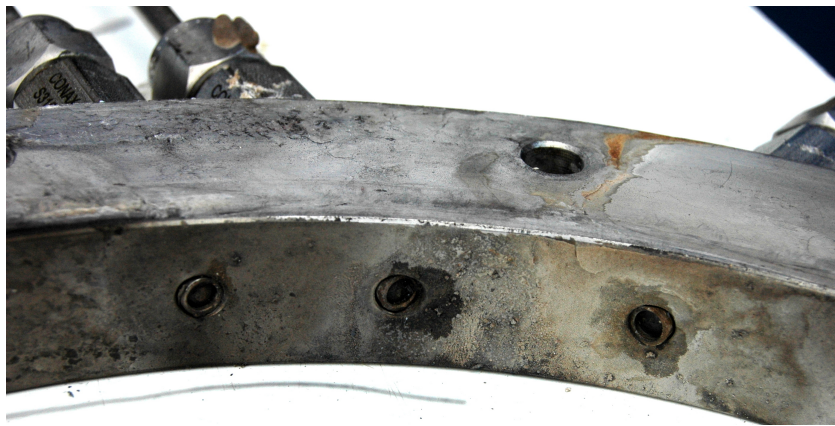


Abbildung 7.5: Die Fotografie des Spektrometers nach dem Einsatz im Abgas zeigt Verschmutzungen durch Ruß und Ablagerungen durch Harnstoff.

Abschließend zeigt Abbildung 7.5 den Prozesszugang des Spektrometers nach einem Mess-tag von innen. Neben Rußablagerungen belegte kondensiertes Wasser insbesondere während der Warmlaufphase des Prüfstandes die Optiken. Dies beeinträchtigte die späteren Messungen im Betrieb jedoch nicht. Darüber hinaus zeigten sich bei Überdosierung von AdBlue Ablagerungen, die zum Teil auf einen im Betrieb flüssigen Harnstofffilm im Abgasrohr zurückzuführen sind. Dieser bewegte sich durch den Katalysator und konnte auch bei Spektrometereinbau dahinter die Detektionsoptiken im unteren Bereich des Edelstahlrings derart belegen, dass Messungen auf diesen Kanälen unmöglich wurden. Die verwendete Überdosierung von zum Teil 20 % ist jedoch für den Normalbetrieb einer SCR-Anlage unüblich. Darüber hinaus konnten die Ablagerungen nach jedem Messtag in einem Ultraschall-Wasserbad entfernt werden, da Harnstoff gut wasserlöslich ist. Da eine Justage der Detektorsonden nicht notwendig ist, war das Spektrometer direkt wieder einsatzfähig. Seine Eignung für derart herausfordernde Einsatzbedingungen hat das Spektrometer damit bewiesen.

Fazit

Die Messungen am Motorprüfstand haben gezeigt, dass das Spektrometer auch unter realen Abgasbedingungen eingesetzt werden kann. Mit dem Aufbau wurden Nachweisgrenzen zwischen 10 ppm_V und 30 ppm_V auch im Mehrkanalbetrieb zur möglichen Untersuchung von Ammoniakverteilungen erreicht. Durch die an diesem SCR-System umgesetzten längeren Absorptionsstrecken werden die zuvor am Heißgasprüfstand geltenden Nachweis-

grenzen damit sogar unterboten. Absorptionslängennormiert ergibt sich jedoch bei beiden Prüfständen ein identisches Bild, wobei auch im Abgas nur im Einkanalbetrieb die Nachweisgrenze von 3 ppm_v m erreicht wird. Die Zeitauflösung ist durch die gewählte Anzahl von Mittelungen der einzelnen Spektren wieder 1 s im Mehrkanalbetrieb und 0,01 s im Einkanalbetrieb. Auch hier gelten wieder die in Abschnitt 6.4 getroffenen Aussagen, dass lediglich durch höherer verfügbare Lichtleistung bei Verwendung eines optimierten faseroptischen Strahlteilers auch im Mehrkanalbetrieb deutlich bessere Zeitauflösungen möglich wären.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Weltweit verringert die Gesetzgebung die Grenzwerte für Schadstoffemissionen im Straßenverkehr immer weiter. Eine Abkehr vom Verbrennungsmotor ist derzeit noch nicht absehbar. Zuletzt standen die Stickoxide im Vordergrund des öffentlichen und politischen Interesses. Die Hersteller rüsten Fahrzeuge von der PKW-Mittelklasse bis zum LKW mit SCR-Systemen aus, um die NO_x -Grenzwerte erreichen zu können. Diese dosieren eine wässrige Harnstofflösung, genannt AdBlue, in das Abgas. Der Harnstoff wandelt sich zu Ammoniak um, welches die Stickoxide in einem Katalysator reduziert. Eine weitere Verringerung der Grenzwerte oder zukünftige Testverfahren, die Emissionen auch in alltäglichen Fahrsituationen limitieren (Real Driving Emissions), stellen neue Anforderungen an die Abgasreinigung. Abgasnachbehandlungssysteme müssen daher auf alle Betriebsbedingungen, stationäre wie instationäre, optimiert werden. In der Auslegungsphase von SCR-Systemen wird unter anderem durch die Messung von Ammoniakverteilungen hinter dem Katalysator auf die Qualität der Einspritzung geschlossen. Mit konventionellen extraktiven Methoden ist dies nur in stationären Betriebspunkten möglich, da eine Vielzahl an Absaugpunkten abgerastert werden muss, was zusätzlich die Prüfstandszeiten stark erhöht. Minimalinvasive laseroptische Messverfahren sind hier überlegen.

In dieser Arbeit zeigte zunächst ein Überblick über mögliche laseroptische Verfahren zur Ammoniakmessung Vor- und Nachteile verschiedener Methoden auf. Die Recherche fokussierte sich folglich auf Absorptionsspektrometer, die bereits die Anwendbarkeit in rauen Umgebungen wie Kohlekraftwerken gezeigt haben. Anschließend wurden Kennzahlen verschiedener Ammoniakensoren genannt. Erst neueste Veröffentlichungen zeigten hier Nachweisgrenzen und Zeitaufösungen in Laborumgebungen, die für die gegebene Anwendung ausreichend sind [80]. Die Verwendung einer MIR-Strahlquelle lässt jedoch durch Verzicht auf Lichtwellenleiter die erforderliche Robustheit vermissen. Die pfadintegrierende Messtechnik scheint jedoch zunächst nicht in der Lage, auch Konzentrationsverteilungen messen zu können. In der Folge wurde daher auf Beispiele der Kombination aus Absorptionsspektroskopie und Tomographie eingegangen. Diese macht Konzentrationsverteilungen auch mit Absorptionsspektroskopie messbar. Daraus ergab sich das Ziel dieser Arbeit, ein industriell einsetzbares Mehrkanal-Absorptionsspektrometer zu entwickeln und unter realen Bedingungen zu erproben.

Die Darstellung der physikalischen Grundlagen der Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) erläuterte, dass die molekulare Absorption durch verschiedene Parameter beeinflusst wird – sogenannte Liniendaten. Diese stammen aus spek-

troskopischen Datenbanken und wurden in der Arbeit für die Simulation von Spektren benutzt. Durch die gezielte Suche eines Absorptionsübergangs von Ammoniak, welcher ausreichend hohe Absorptionsstärken auch bei hohen Temperaturen aufweist und darüber hinaus nicht durch die Absorption anderer Moleküle überdeckt wird, konnte ein Linientripel im nahinfraroten Spektralbereich bei 2200,5 nm als Zielwellenlänge ausgemacht werden. Diese Wellenlänge erlaubt die Nutzung von fasergekoppelten DFB-Laserdioden, die sich durch eine schmale Bandbreite und verhältnismäßig hohe Lichtleistungen auszeichnen. Die Nutzung von Lichtwellenleitern macht eine Verteilung des Lichts auf mehrere Absorptionspfade denkbar einfach.

Da die Liniendaten in eine Modellfunktion eingehen, die im Zuge der Auswertung an die Messdaten angepasst wird, bestimmen ihre Unsicherheiten auch die Unsicherheit der Konzentrationsmessung. In einer eigens konstruierten Hochtemperatur-Vakuumszelle wurden die Unsicherheiten der Linienstärken des Ammoniaktripels um einen Faktor 10 gegenüber den Literaturwerten verbessert, während die Literaturwerte bestätigt werden konnten.

Hiernach waren bereits alle allgemeinen Komponenten eines TDLAS-Spektrometers vorhanden. Es folgte die Auslegung einer Schnittstelle zu einem Heißgasprüfstand der Robert Bosch GmbH, an dem das Spektrometer eingesetzt werden sollte. Der zu vermessende Querschnitt war kreisförmig mit einem Durchmesser von 150 mm. Die thermischen Randbedingungen erstreckten sich von 450 K bis 800 K in der Gasströmung. Durch den Entwurf endoskopischer Sonden aus Edelstahl- und Quarzglas-Elementen konnten 8 Messstrahlen koplanar in einer Messebene angeordnet werden, die simultane Konzentrationsmessungen erlaubten. Die Strahlanordnung wurde mit Blick auf größtmögliche Robustheit des tomographischen Rekonstruktionsalgorithmus optimiert. Die Schnittstelle war damit den chemischen und thermischen Einflüssen am vorgesehenen Einsatzort und darüber hinaus auch in realen Abgasumgebungen gewachsen.

Das Spektrometer wurde anschließend am Heißgasprüfstand so betrieben, dass Einzelspektren simultan für jeden Absorptionspfad mit einer Frequenz von 5 kHz aufgezeichnet wurden. Bei gleichzeitiger Nutzung aller 8 Kanäle durch die Verwendung eines fasergekoppelten Strahlteilers wurden die Spektren vor der Auswertung gemittelt, was Nachweisgrenzen zwischen 20 ppm_V und 50 ppm_V, oder absorptionslängennormiert 3 ppm_V m und 7,5 ppm_V m, bei einer Zeitauflösung von 1 s möglich machte. Diese Leistung ist bereits auf dem Niveau eines aktuellen einkanaligen Hochtemperatur-Ammoniakensors, der in einem Laboraufbau 1,8 ppm_V m bei gleicher Zeitauflösung vorweisen kann [14]. Die Einzelkanalauswertung zeigte weiterhin oszillierende Schwankungen der Konzentration im Zeitbereich einiger 10 Sekunden. Diese Schwankungen erkannte das extraktiv arbeitende FTIR-Spektrometer nicht, was auf einen Effekt in Wandnähe hindeutete. Der Ort des Effekts konnte durch Zuordnung zu bestimmten Absorptionspfaden und der Lage des Einspritzventils plausibilisiert werden. Darüber hinaus wurden Einzelkanalmessungen ohne Strahlteiler durchgeführt, die bei einer Zeitauflösung von 0,01 s Nachweisgrenzen zwischen 2,5 ppm_V m und 3,3 ppm_V m erlaubten. Damit liegen die erreichten Nachweisgrenzen nur um einen Faktor 5 über dem Niveau eines aktuellen QCL-Systems mit identischer Zeitauflösung, das von einer vielfach höheren Absorptionsstärke im MIR-Bereich profitiert [80]. Mit dieser Leistung war es möglich, Konzentrationsverläufe zu identifizieren, die einzelnen Einspritzzyklen der AdBlue-Dosierung zugeordnet werden konnten.

Die Rekonstruktion von Konzentrationsverteilungen zeigte zunächst, dass der Algorithmus in der Lage ist, die mit der FTIR-Referenztechnik vom Industriepartner erzeugten Verteilungen nachzubilden. Allerdings waren die mittleren Konzentrationsverteilungen auf Basis der TDLAS-Ammoniakmessung nur in einem von drei Fällen vergleichbar. Dies konnte jedoch auf die bereits angesprochenen Oszillationen im 10-Sekunden-Bereich zurückgeführt werden. Da auf Basis der FTIR-Messungen ein statistisch stationärer Betriebszustand erwartet wurde, waren deshalb die TDLAS-Messung über 6 min doch nicht mit der 90 min andauernden FTIR-Messung vergleichbar. Die Mittelwerte aller verfügbaren Messwerte ohne Berücksichtigung der Verteilung zeigten jedoch eine Abweichung um weniger als 2 % von den Referenzdaten. Zusammenfassend können also die Methoden TDLAS-Tomographie und Interpolation von FTIR-Einzelmessungen bei den nachgewiesenen zeitlichen Schwankungen der lokalen Ammoniakkonzentrationen nicht verglichen werden. Da die TDLAS-Absorptionspfade jedoch die gesamte Ebene bis zu den Wänden durchqueren, hat diese Methode durchaus einen Vorteil bei der Detektion wandnaher Phänomene.

Abschließend wurde das Spektrometer an einem Dieselmotorprüfstand eingesetzt. Hier traten widrige Bedingungen durch das Fehlen jeglicher Partikelfilterung oder Oxidationskatalysatoren und durch gezielte Überdosierung von AdBlue auf. Das Spektrometer war dadurch Ruß, flüssigem Harnstoff, und einer realen Abgaszusammensetzung ausgesetzt. Die Auswertung zeigte, dass auch hier Nachweisgrenzen und Zeitauflösungen wie am Heißgasprüfstand erreicht werden können. Bei den aufgetretenen typischen SCR-Temperaturen zwischen 470 K und 640 K konnte dabei kein Hinweis auf eine parasitäre Absorption durch Fremdspezies beobachtet werden, die die Konzentrationsmessung von Ammoniak möglicherweise beeinträchtigen würden.

Ausblick

Die Messungen am Heißgasprüfstand haben gezeigt, dass das TDLAS-Spektrometer im Mehrkanalbetrieb nicht in der Lage ist, die Einspritzzyklen von AdBlue aufzulösen. Bereits zu Beginn der Arbeit wurde auf Abgasanalysesysteme verwiesen, die eine Zeitauflösung von 0,02 s und besser aufweisen können [45]. Die Auswertung der TDLAS-Messungen hat gezeigt, dass durch die Nutzung größerer Lichtleistungen pro Absorptionspfad die Zeitauflösung um bis zu drei Größenordnungen gesteigert werden kann, während die Nachweisgrenze gleich bleibt. Perspektivisch ist daher ein erster Ansatz zur Verbesserung des Spektrometers die Erhöhung der Lichtleistung. Durch Fortschritte im Bereich faseroptischer Bauteile sind heute Strahlteiler erhältlich, die einen Faktor 20 mehr an Lichtleistung pro Kanal versprechen. Dadurch könnten die Anforderungen bereits durch einfachen Austausch dieser Komponente erfüllt werden.

Da die zur Verfügung stehende Lichtleistung unter anderem ein limitierender Faktor bei der Wahl der Kanalanzahl war, kann mit besseren Strahlteilern auch eine Erhöhung der Strahlanzahl umgesetzt werden. Wie andere Absorptionstomographen zeigten, kann eine Anzahl um 30 bereits sehr robuste und verhältnismäßig detailreiche Ergebnisse liefern [107, 125].

Um das Rauschniveau der Messungen zu senken, wäre es zudem denkbar, den Photodiodenverstärker in das Gehäuse der Photodiode an der bestehenden Detektorsonde zu

integrieren. Ein Großteil des elektromagnetischen Rauschens, das auf dem Signalweg zwischen Photodiode und Verstärker aufgesammelt wird, kann dadurch vermieden werden.

In dieser Arbeit wurden Liniendaten von Ammoniak bestimmt, die das Verhalten in Mischungen von Ammoniak in Luft beschreiben, was für die Erprobung an einem Heißgasprüfstand ausreichte. Um das Spektrometer zuverlässig in realem Abgas mit entsprechend veränderter Gaszusammensetzung einsetzen zu können, müssen weitere Liniendaten in Mischungen mit allen Abgas-Hauptspezies gemessen werden. Die in dieser Arbeit aufgebaute Hochtemperatur-Vakuumszelle bildet hierfür einen sehr guten Ausgangspunkt.

Anhang A

A.1 Einzelkanalauswertungen bei 8-Kanalmessung

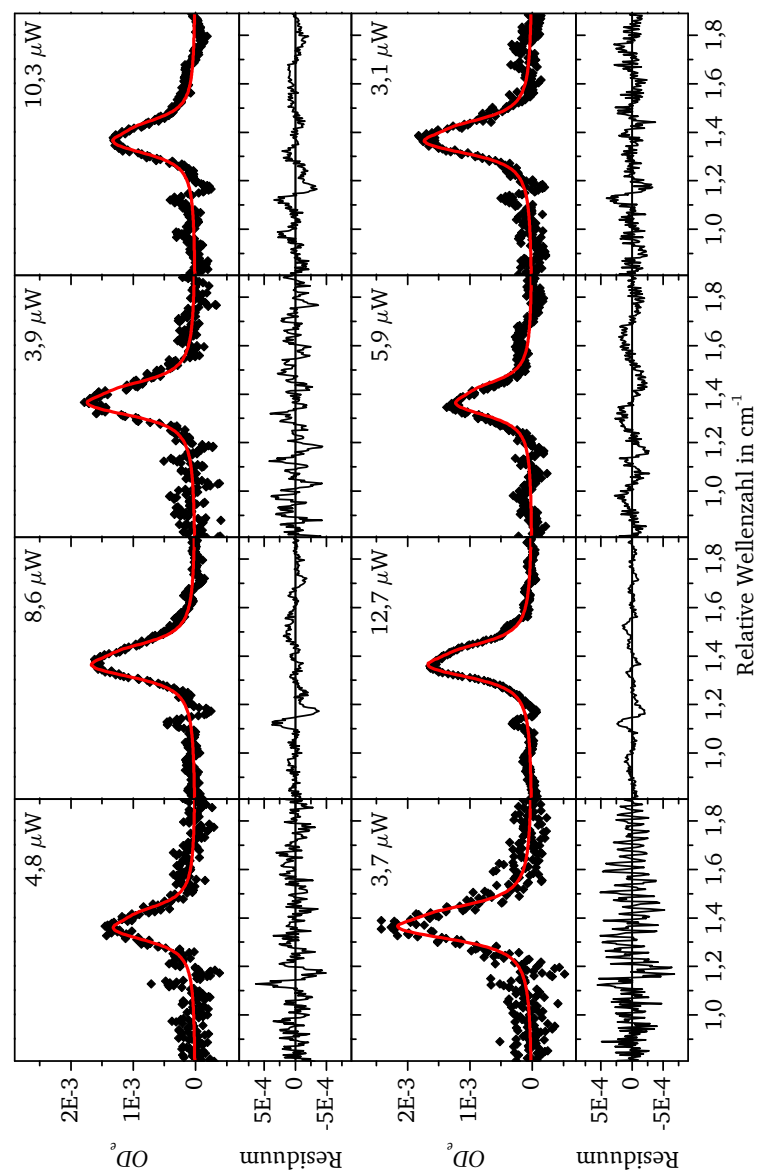


Abbildung A.1: Einzelauswertung von Spektren bei Betriebspunkt 1
150 kg/h Luft - 520 K - 400 ppm_v

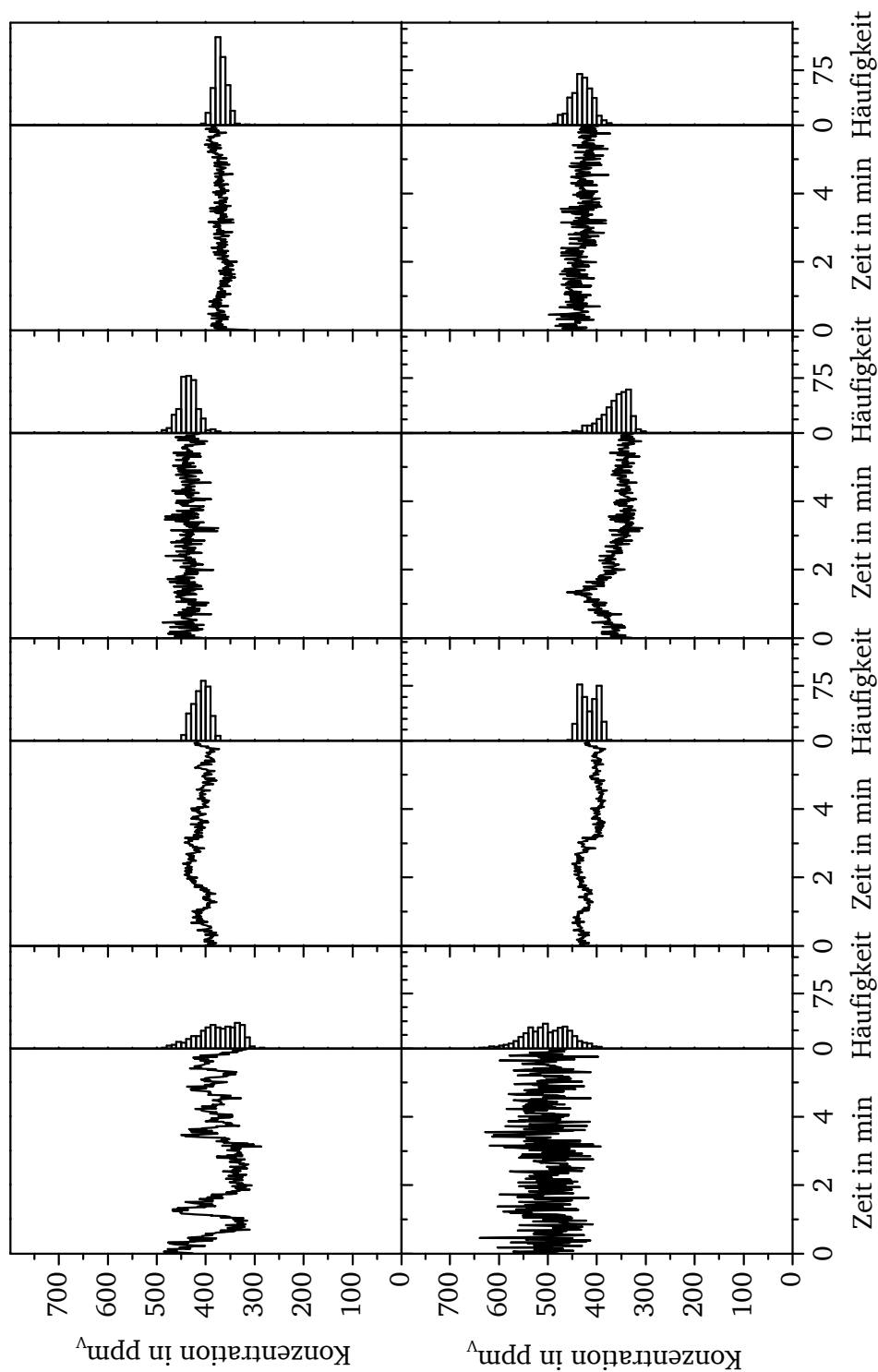


Abbildung A.2: Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 1 mit einer Zeitauflösung von 1 s.

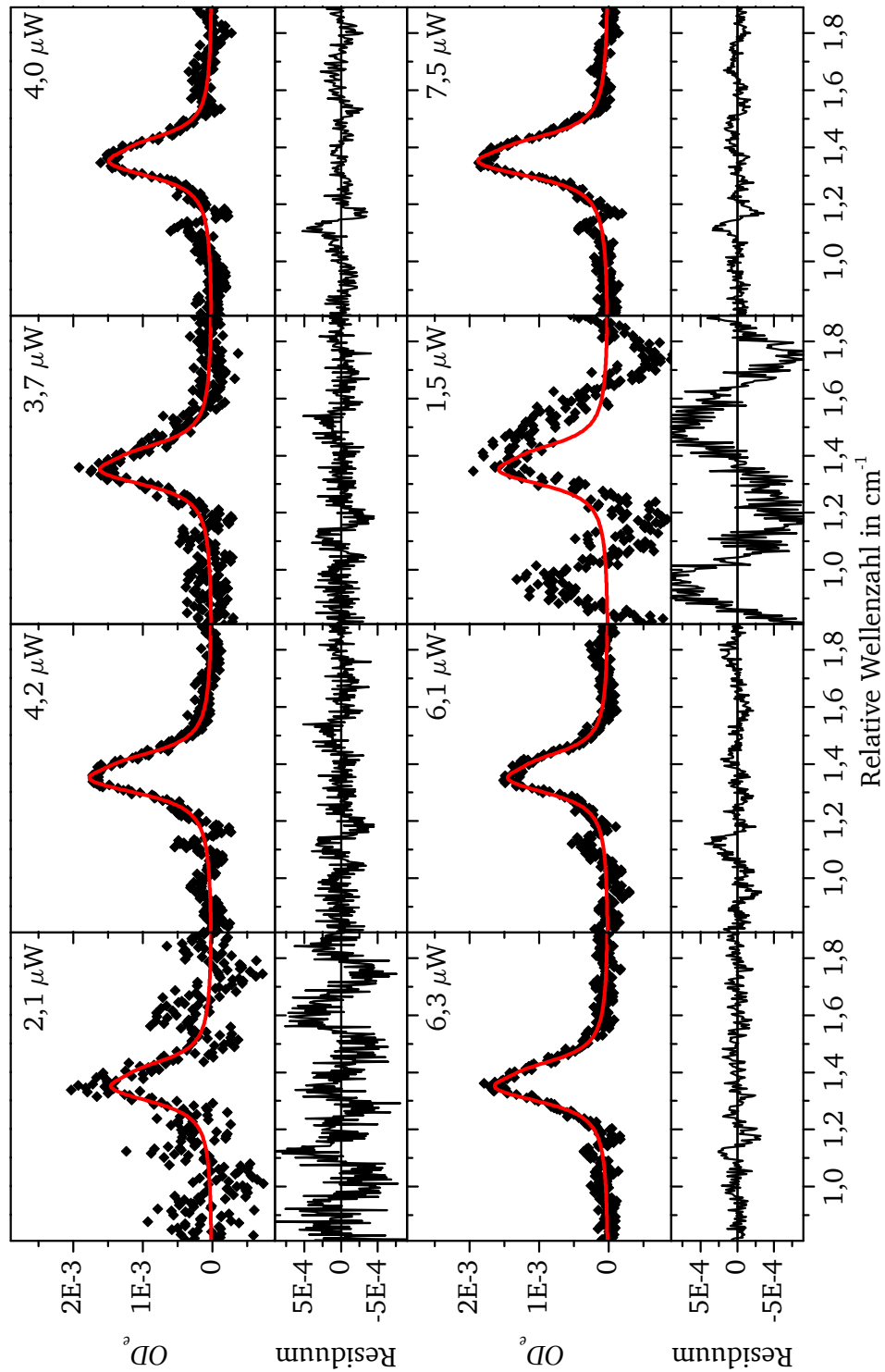


Abbildung A.3: Einzelauswertung der Spektren bei Betriebspunkt 2
520 kg/h Luft - 520 K - 400 ppmv

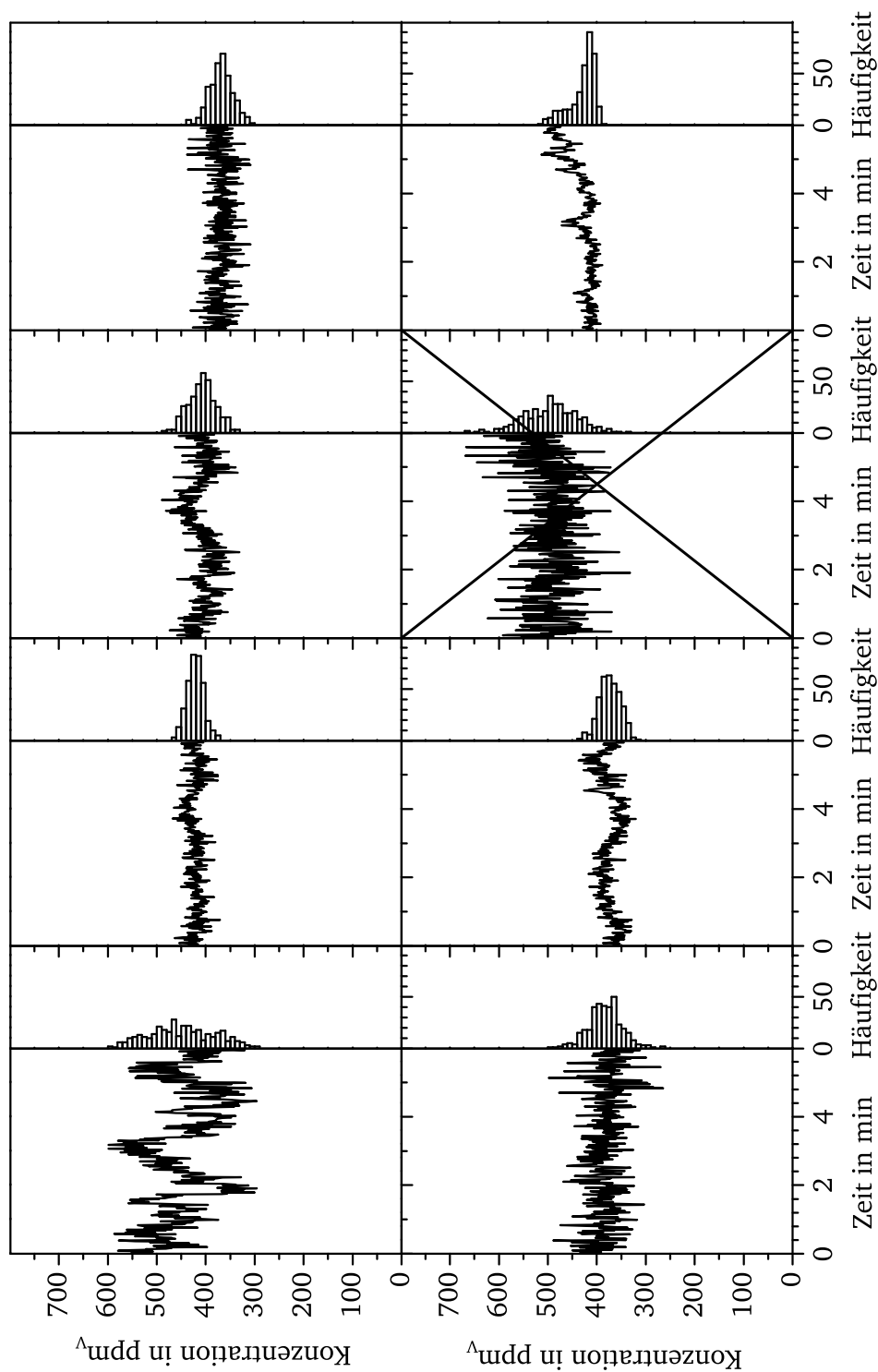


Abbildung A.4: Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 2 mit einer Zeitauflösung von 1 s.

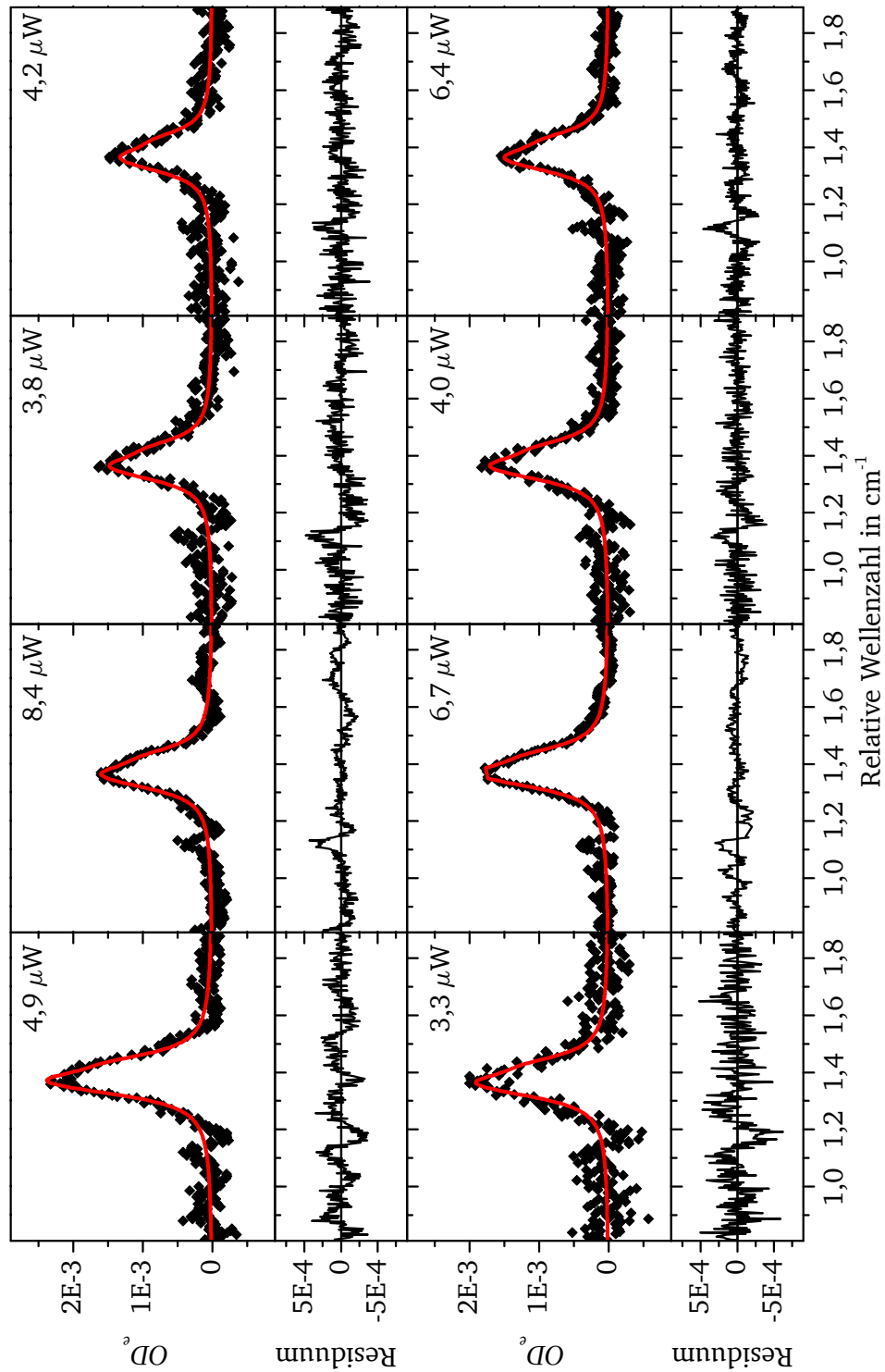


Abbildung A.5: Einzelauswertung der Spektren bei Betriebspunkt 3
330 kg/h Luft - 620 K - 400 ppmv

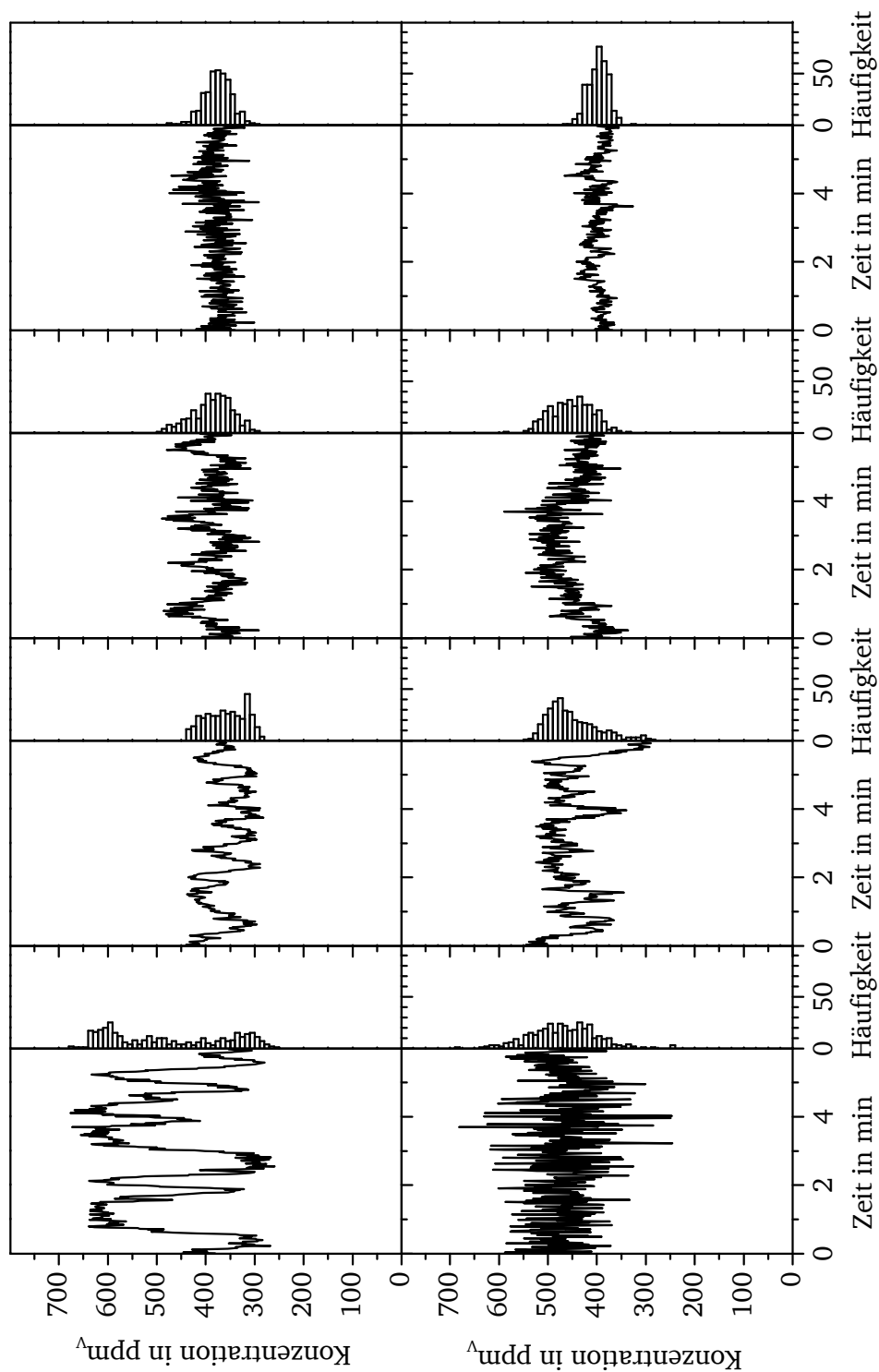


Abbildung A.6: Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 3 mit einer Zeitauflösung von 1 s.

A.2 Einzelkanalauswertungen bei 1-Kanalmessung

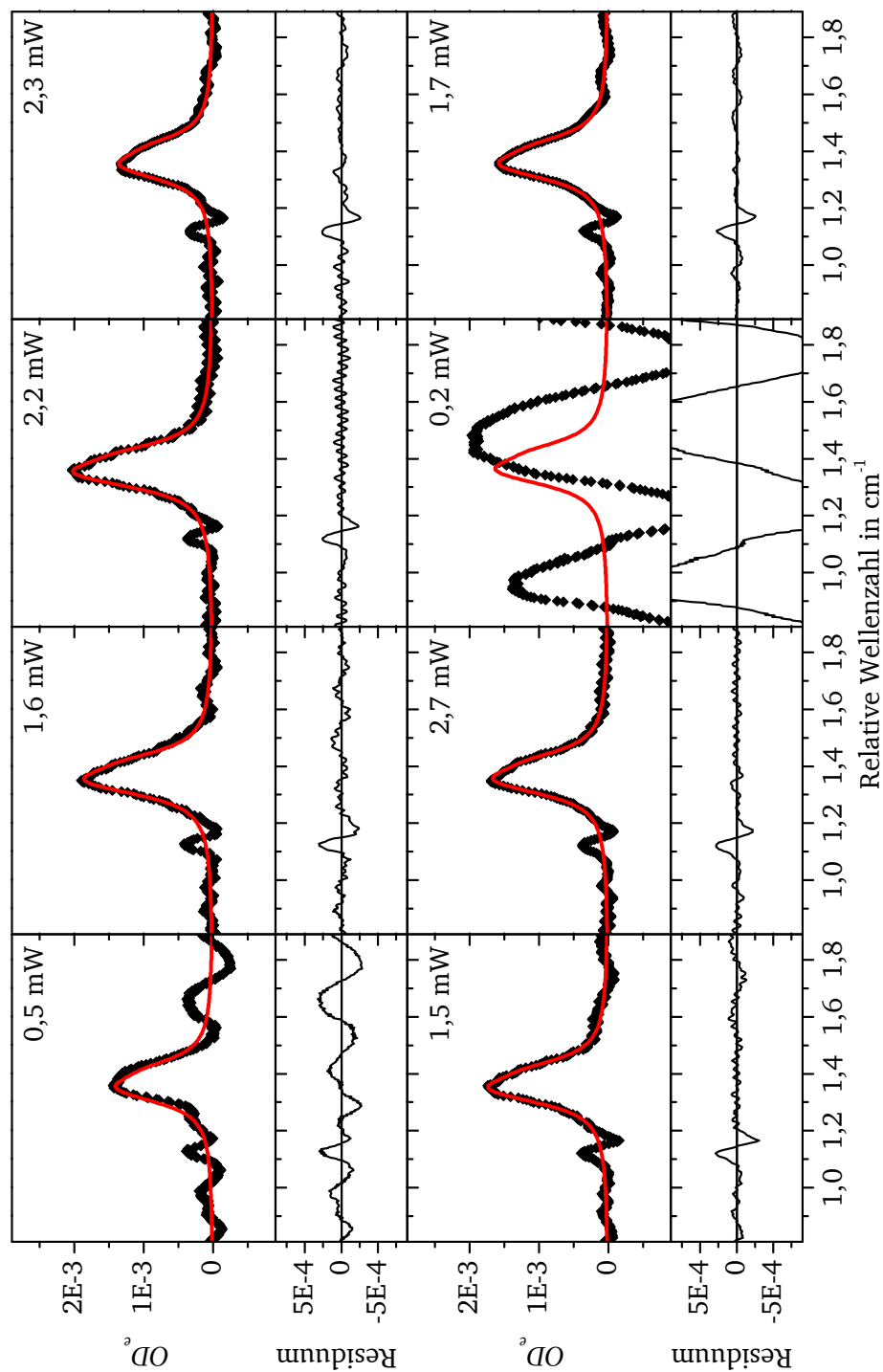


Abbildung A.7: Einzelauswertung der Spektren bei Betriebspunkt 2 ohne Strahlteiler
520 kg/h Luft - 520 K - 400 ppmv

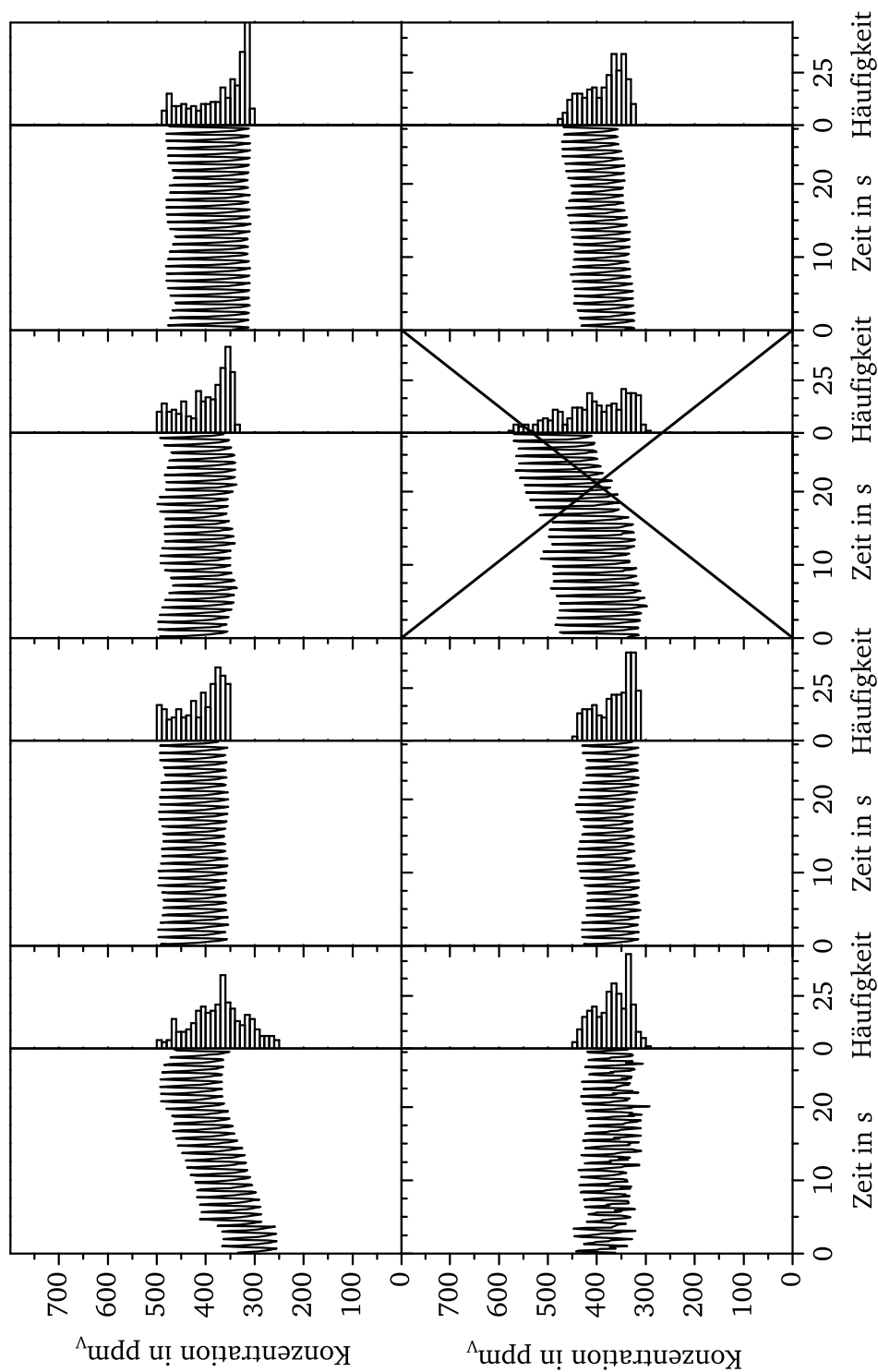


Abbildung A.8: Konzentrationsverläufe bei Betriebspunkt 2 ohne Strahlteiler mit einer Zeitaufösung von 0,1 s.

Hinweis: Die Konzentrationen wurden trotz gleicher Zeitskala nicht zur gleichen Zeit sondern nacheinander gemessen.

A.3 Vergleich tomographisch ermittelter Konzentrationsverteilungen

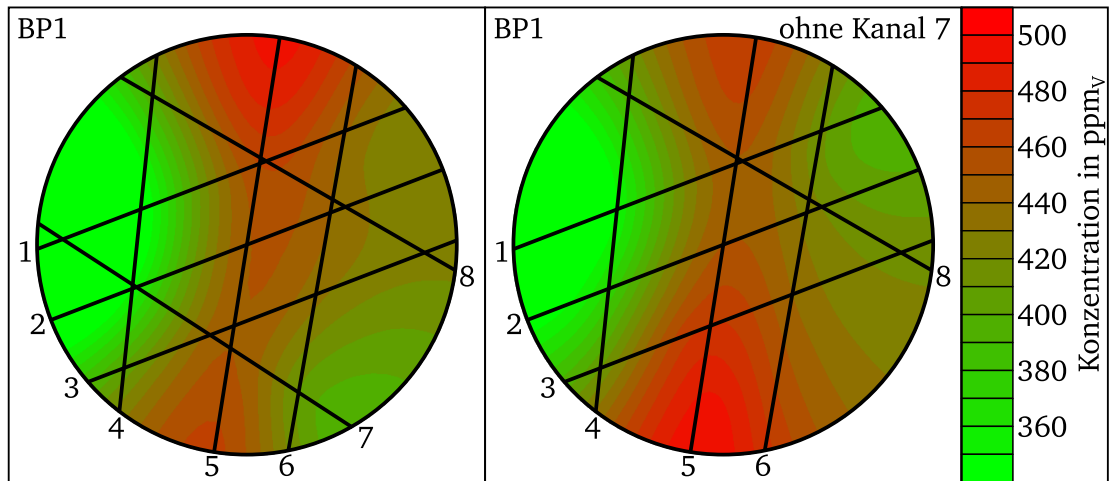


Abbildung A.9: Die linke Abbildung zeigt die mittlere Konzentrationsverteilung bei Betriebspunkt 1 bei Verwendung aller zur Verfügung stehender Messwerte. Die rechte Rekonstruktion entsteht, wenn Kanal 7 trotz valider Messdaten nicht berücksichtigt wird. Die Verteilung wird dadurch nicht stark verändert.

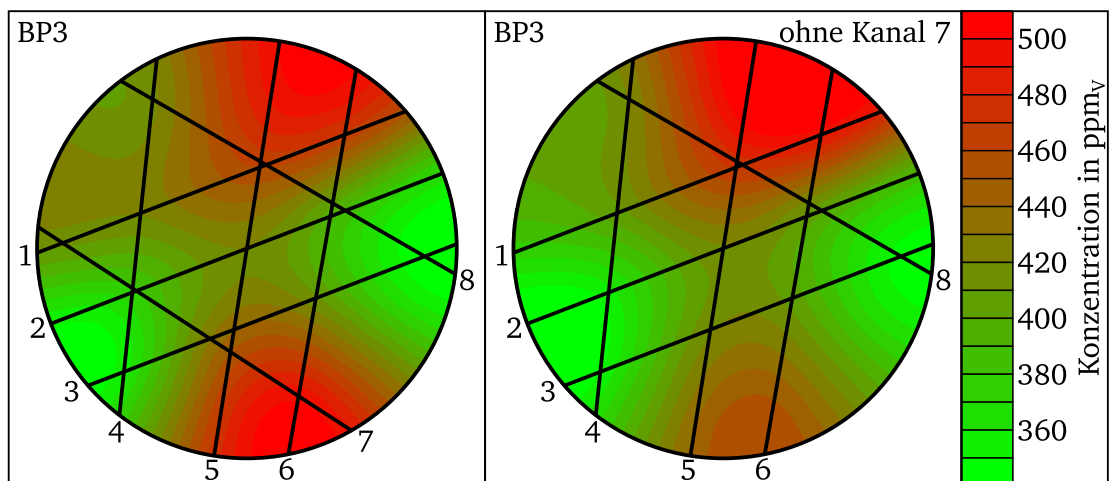


Abbildung A.10: Die linke Abbildung zeigt die mittlere Konzentrationsverteilung bei Betriebspunkt 3 bei Verwendung aller zur Verfügung stehender Messwerte. Die rechte Rekonstruktion entsteht, wenn Kanal 7 trotz valider Messdaten nicht berücksichtigt wird. Die Verteilung wird dadurch nicht stark verändert.

Literaturverzeichnis

- [1] ALLAN, D. W.: Statistics of atomic frequency standards. In: *Proceedings of the IEEE* 54 (1966), Nr. 2, S. 221–230. – DOI 10.1109/PROC.1966.4634. – ISSN 0018–9219
- [2] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: *Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment*. 1993
- [3] AN, X.; BRITTELLE, M. S.; LAUZIER, P. T.; GORD, J. R.; ROY, S.; CHEN, G.-H.; SANDERS, S. T.: Demonstration of temperature imaging by H₂O absorption spectroscopy using compressed sensing tomography. In: *Applied Optics* 54 (2015), Nr. 31, S. 9190–9199. – DOI 10.1364/AO.54.009190. – ISSN 0003–6935
- [4] AROUI, H.; PICARD-BERSELLINI, A.; CHEVALIER, M.; BROQUIER, M.; GHERISSI, S.: Pressure-Broadening and Cross-Relaxation Rates of Rotation–Inversion Transitions in the ν_4 Band of NH₃ Perturbed by CO₂. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 176 (1996), Nr. 1, S. 162–168. – DOI 10.1006/jmsp.1996.0073. – ISSN 00222852
- [5] ASSOCIATION DES CONSTRUCTEURS EUROPÉENS D'AUTOMOBILES - ACEA: *Selective Catalytic Reduction: Final Report*
- [6] AWTRY, A. R.; FLEMING, J. W.; EBERT, V.: Simultaneous diode-laser-based in situ measurement of liquid water content and oxygen mole fraction in dense water mist environments. In: *Optics Letters* 31 (2006), Nr. 7, S. 900. – DOI 10.1364/OL.31.000900. – ISSN 0146–9592
- [7] BP P.L.C.: *BP Energy Outlook - 2016 edition: Outlook to 2035*. Version: 2016
- [8] BRACKMANN, C.; HOLE, O.; ZHOU, B.; LI, Z. S.; ALDÉN, M.: Characterization of ammonia two-photon laser-induced fluorescence for gas-phase diagnostics. In: *Applied Physics B* 115 (2014), Nr. 1, S. 25–33. – DOI 10.1007/s00340-013-5568-1. – ISSN 0946–2171
- [9] BROWN, L. R.; PETERSON, D. B.: An Empirical Expression for Linewidths of Ammonia from Far-Infrared Measurements. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 168 (1994), Nr. 2, S. 593–606. – DOI 10.1006/jmsp.1994.1305. – ISSN 00222852
- [10] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE ; ÖFFENTLICHKEITSARBEIT, R.: *Energiedaten: Gesamtausgabe*. <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/gesamtausgabe,did=476134.html>, 2015. – 30.07.2016
- [11] BUZUG, T. M.: *Computed Tomography: From photon statistics to modern cone-beam CT*. Berlin : Springer, 2008. – ISBN 9781281493699
- [12] CAREY, S. J.; MCCANN, H.; HINDLE, F. P.; OZANYAN, K. B.; WINTERBONE, D. E.; CLOUGH, E.: Chemical species tomography by near infra-red absorption. In: *Chemical Engineering Journal* 77 (2000), Nr. 1-2, S. 111–118. – DOI 10.1016/S1385–8947(99)00139–4. – ISSN 13858947
- [13] ČERMÁK, P.; HOVORKA, J.; VEIS, P.; CACCIANI, P.; COSLÉOU, J.; EL ROMH, J.; KHELKHAL, M.: Spectroscopy of ¹⁴NH₃ and ¹⁵NH₃ in the 2.3 μ m spectral range with a new VECSEL laser source. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 137 (2014), S. 13–22. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2014.01.005. – ISSN 00224073
- [14] CHAO, X.; JEFFRIES, J. B.; HANSON, R. K.: Development of laser absorption techniques for real-time, in-situ dual-species monitoring (NO/NH₃, CO/O₂) in combustion exhaust. In: *Proceedings*

- of the Combustion Institute 34 (2013), Nr. 2, S. 3583–3592. – DOI 10.1016/j.proci.2012.05.024. – ISSN 15407489
- [15] CIARDELLI, C.; NOVA, I.; TRONCONI, E.; CHATTERJEE, D.; BANDL-KONRAD, B.; WEIBEL, M.; KRUTZSCH, B.: Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007), Nr. 1-4, S. 80–90. – DOI 10.1016/j.apcatb.2005.10.041. – ISSN 09263373
- [16] CLAPS, R.; ENGLISH, F. V.; LELEUX, D. P.; RICHTER, D.; TITTEL, F. K.; CURL, R. F.: Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy. In: *Applied Optics* 40 (2001), Nr. 24, S. 4387. – DOI 10.1364/AO.40.004387. – ISSN 0003–6935
- [17] DAIMON, M.; MASUMURA, A.: High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm. In: *Applied Optics* 41 (2002), Nr. 25, S. 5275. – DOI 10.1364/AO.41.005275. – ISSN 0003–6935
- [18] DAUN, K. J.: Infrared species limited data tomography through Tikhonov reconstruction. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111 (2010), Nr. 1, S. 105–115. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2009.08.003. – ISSN 00224073
- [19] DEGIORGIO, V.; CRISTIANI, I.: *Photonics: A short course*. Second edition. Cham : Springer, 2016. – ISBN 3319206273
- [20] DELAUNAY, B. N.: Sur la sphère vide. In: *Bull. Acad. Sci. URSS* (1934), Nr. 6, S. 793–800
- [21] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. 5., erw. und neubearbeitete Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 3540337938
- [22] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 6. Berlin : Springer, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 3642299431
- [23] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GMBH: *Werkstoffdatenblatt X2CrNiMo17-12-2 1.4404*
- [24] DEUTSCHMANN, O.; GRUNWALDT, J.-D.: Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), Nr. 5, S. 595–617. – DOI 10.1002/cite.201200188. – ISSN 0009286X
- [25] DICKE, R. H.: The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. In: *Physical Review* 89 (1953), Nr. 2, S. 472–473. – DOI 10.1103/PhysRev.89.472. – ISSN 0031–899X
- [26] DOWN, M. J.; HILL, C.; YURCHENKO, S. N.; TENNYSON, J.; BROWN, L. R.; KLEINER, I.: Reanalysis of ammonia spectra: Updating the HITRAN 14NH₃ database. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 130 (2013), S. 260–272. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2013.05.027. – ISSN 00224073
- [27] DR. RALF JAECKEL: *Lithium-Schwefel: Zyklenstabile Batteriezellen mit hohen Energiedichten > 400 Wh/kg*. Version: 26.09.2014
- [28] EBERT, V.; TEICHERT, H.; STRAUCH, P.; KOLB, T.; SEIFERT, H. ; WOLFRUM, J.: Sensitive in situ detection of CO and O₂ in a rotary kiln-based hazardous waste incinerator using 760nm and new 2.3µm diode lasers. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 1, S. 1611–1618. – DOI 10.1016/j.proci.2004.08.224. – ISSN 15407489
- [29] EBERT, V.; WOLFRUM, J.: Absorption. In: MAYINGER, F. (Hrsg.) ; FELDMANN, O. (Hrsg.): *Optical Measurements*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001 (Heat and Mass Transfer). – ISBN 3642564437, S. 273–312
- [30] EDMUND OPTICS GMBH: *Spezifikationen für Optisches Glas*. <http://www.edmundoptics.de/resources/application-notes/optics/optical-glass/>, . – 06.07.2016

-
- [31] EICHLER, J.; EICHLER, H.-J.: *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. 7. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-10462-6>. – ISBN 9783642104619
- [32] ELLIS, R. A.; MURPHY, J. G.; PATTEY, E.; VAN HAARLEM, R.; O'BRIEN, J. M.; HERNDON, S. C.: Characterizing a Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS) for measu. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (2010), Nr. 2, S. 397–406. – DOI 10.5194/amt-3-397-2010. – ISSN 1867–8548
- [33] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Control of Air Pollution From Motor Vehicles Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards F*
- [34] EUROPEAN UNION: *Commission Regulation (EU) No 459/2012*
- [35] FISCHER, J.; GAMACHE, R. R.; GOLDMAN, A.; ROTHMAN, L. S.; PERRIN, A.: Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 82 (2003), Nr. 1-4, S. 401–412. – DOI 10.1016/S0022-4073(03)00166-3. – ISSN 00224073
- [36] FOUCKHARDT, H.: *Halbleiterlaser: Unter Verwendung Fourier-optischer Methoden*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2011 (SpringerLink : Bücher). – ISBN 3834882550
- [37] GALATRY, L.: Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines. In: *Physical Review* 122 (1961), Nr. 4, S. 1218–1223. – DOI 10.1103/PhysRev.122.1218. – ISSN 0031-899X
- [38] GILBERT, P.: Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. In: *Journal of Theoretical Biology* 36 (1972), Nr. 1, S. 105–117. – DOI 10.1016/0022-5193(72)90180-4. – ISSN 00225193
- [39] GONG, L.; LEWICKI, R.; GRIFFIN, R. J.; FLYNN, J. H.; LEFER, B. L.; TITTEL, F. K.: Atmospheric ammonia measurements in Houston, TX using an external-cavity quantum cascade laser-based sensor. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 18, S. 9721–9733. – DOI 10.5194/acp-11-9721-2011. – ISSN 1680-7324
- [40] GOULD TECHNOLOGY LLC: *Fused Biconical Taper (FBT) Process & Packaging for fiber optic products*. <http://www.gouldfo.com/fbtpackaging.aspx>, . – 13.07.2016
- [41] HADAMARD, J.: *Lectures on Cauchy's problem in linear partial differential equations*. Mineola, N.Y.: Yale University Press, 1923
- [42] HAMAMATSU PHOTONICS K.K.: *InGaAs PIN photodiodes: G12183 series*
- [43] HASSANZADA, T.: *Marktübersicht Elektroautos: Technologische Herausforderung im Elektroautomarkt-Segment*. Hamburg : Diplomica Verlag GmbH, 2011. – ISBN 9783836696531
- [44] HELD, G.: *Introduction to light emitting diode technology and applications*. Boca Raton : CRC Press, 2009. – ISBN 1420076620
- [45] HERBST, J.; BRUNNER, R. ; LAMBRECHT, A.: Fast automotive diesel exhaust measurement using quantum cascade lasers. In: RAZEGHI, M. (Hrsg.) ; TOURNIÉ, E. (Hrsg.) ; BROWN, G. J. (Hrsg.): *SPIE OPTO*, SPIE, 2014 (SPIE Proceedings), S. 899322
- [46] HERMAN, G. T.: *The Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections*. 2nd ed. Dordrecht : Springer, 2009 (Advances in Pattern Recognition). <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84628-723-7>. – ISBN 9781846287237
- [47] HINDLE, F. P.: Measurement of gaseous hydrocarbon distribution by a near-infrared absorption tomography system. In: *Journal of Electronic Imaging* 10 (2001), Nr. 3, S. 593. – DOI 10.1117/1.1377306. – ISSN 1017-9909

- [48] HUMLÍČEK, J.: An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 21 (1979), Nr. 4, S. 309–313. – DOI 10.1016/0022-4073(79)90062-1. – ISSN 00224073
- [49] HUMLÍČEK, J.: Optimized computation of the voigt and complex probability functions. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 27 (1982), Nr. 4, S. 437–444. – DOI 10.1016/0022-4073(82)90078-4. – ISSN 00224073
- [50] IL'CHENKO, N. I.: Catalytic Oxidation of Ammonia. In: *Russian Chemical Reviews* 45 (1976), Nr. 12, S. 1119–1134. – DOI 10.1070/RC1976v045n12ABEH002765. – ISSN 0036-021X
- [51] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION: *Diesel engines - NOx reduction agent AUS 32 - Part 1: Quality requirements*. 15.10.2006
- [52] KLEINER, I.; BROWN, L. R.; TARRAGO, G.; KOU, Q.-L.; PICQUÉ, N.; GUELACHVILI, G.; DANA, V.; MANDIN, J.-Y.: Positions and Intensities in the $2\nu_4/\nu_1/\nu_3$ Vibrational System of $^{14}\text{NH}_3$ Near $3\text{ }\mu\text{m}$. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 193 (1999), Nr. 1, S. 46–71. – DOI 10.1006/jmsp.1998.7728. – ISSN 00222852
- [53] KOSTEREV, A. A.; CURL, R. F.; TITTEL, F. K.; KÖHLER, R.; GMACHL, C.; CAPASSO, F.; SIVCO, D. L.; CHO, A. Y.: Transportable automated ammonia sensor based on a pulsed thermoelectrically cooled quantum-cascade distributed feedback laser. In: *Applied Optics* 41 (2002), Nr. 3, S. 573. – DOI 10.1364/AO.41.000573. – ISSN 0003-6935
- [54] KÜHNREICH, B.: *Absorptionsspektroskopie zur isotopenaufgelösten in situ Bestimmung von Wasserdampf in Eiswolken*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2016
- [55] LEVENBERG, K.: A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. In: *Quarterly of Applied Mathematics* 2 (1944), S. 164–168
- [56] LEWICKI, R.; WYSOCKI, G.; KOSTEREV, A. A.; TITTEL, F. K.: Carbon dioxide and ammonia detection using $2\text{ }\mu\text{m}$ diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. In: *Applied Physics B* 87 (2007), Nr. 1, S. 157–162. – DOI 10.1007/s00340-006-2474-9. – ISSN 0946-2171
- [57] LI, L.; LEES, R. M.; XU, L.-H.: External cavity tunable diode laser spectra of the $\nu_1+2\nu_4$ stretch-bend combination bands of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 243 (2007), Nr. 2, S. 219–226. – DOI 10.1016/j.jms.2007.04.003. – ISSN 00222852
- [58] LINNE, M. A.: *Spectroscopic measurement: An introduction to the fundamentals*. Amsterdam and Boston : Academic Press, 2002. – ISBN 0080517536
- [59] LINS, B.; PFLAUM, F.; ENGELBRECHT, R.; SCHMAUSS, B.: Absorption line strengths of $^{15}\text{NH}_3$ in the near infrared spectral region. In: *Applied Physics B* 102 (2011), Nr. 2, S. 293–301. – DOI 10.1007/s00340-010-4217-1. – ISSN 0946-2171
- [60] MA, L.; LI, X.; SANDERS, S. T.; CASWELL, A. W.; ROY, S.; PLEMMONS, D. H.; GORD, J. R.: 50-kHz-rate 2D imaging of temperature and H_2O concentration at the exhaust plane of a J85 engine using hyperspectral tomography. In: *Optics express* 21 (2013), Nr. 1, S. 1152–1162. – DOI 10.1364/OE.21.001152. – ISSN 1094-4087
- [61] MALITSON, I. H.: Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. In: *Journal of the Optical Society of America* 55 (1965), Nr. 10, S. 1205–1209. – DOI 10.1364/JOSA.55.001205. – ISSN 0030-3941
- [62] MALITSON, I. H.: Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire. In: *Journal of the Optical Society of America* 52 (1962), Nr. 12, S. 1377. – DOI 10.1364/JOSA.52.001377. – ISSN 0030-3941
- [63] MARGENAU, H.: Pressure Shift and Broadening of Spectral Lines. In: *Physical Review* 40 (1932), Nr. 3, S. 387–408. – DOI 10.1103/PhysRev.40.387. – ISSN 0031-899X

-
- [64] MARQUARDT, D. W.: An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. In: *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963), Nr. 2, S. 431–441. – DOI 10.1137/0111030. – ISSN 0368–4245
- [65] MCMANUS, J. B.; SHORTER, J. H.; NELSON, D. D.; ZAHNISER, M. S.; GLENN, D. E.; MCGOVERN, R. M.: Pulsed quantum cascade laser instrument with compact design for rapid, high sensitivity measurements of trace gases in air. In: *Applied Physics B* 92 (2008), Nr. 3, S. 387–392. – DOI 10.1007/s00340–008–3129–9. – ISSN 0946–2171
- [66] MENZEL, R.: *Photonics: Linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. 2nd ed. Berlin and New York : Springer, 2007 (Advanced texts in physics). – ISBN 3540231609
- [67] MESCHÉDE, D.: *Optik, Licht und Laser*. 3., durchges. Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner in GWV Fachverlage, 2008 (Teubner Studienbücher Physik). – ISBN 3834892882
- [68] MESCHÉDE, D.: *Gerthsen Physik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45977-5>. – ISBN 978–3–662–45976–8
- [69] MIHALCEA, R. M.; WEBBER, M. E.; BAER, D. S.; HANSON, R. K.; FELLER, G. S.; CHAPMAN, W. B.: Diode-laser absorption measurements of CO₂, H₂O, N₂O, and NH₃ near 2.0 μm . In: *Applied Physics B* 67 (1998), Nr. 3, 283–288. – DOI 10.1007/s003400050507. – ISSN 0946–2171
- [70] MILLER, D. J.; SUN, K.; TAO, L.; KHAN, M. A.; ZONDLO, M. A.: Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014), Nr. 1, S. 81–93. – DOI 10.5194/amt–7–81–2014. – ISSN 1867–8548
- [71] MODUGNO, G.; CORSI, C.: Water vapour and carbon dioxide interference in the high sensitivity detection of NH₃ with semiconductor diode lasers at 1.5 μm . In: *Infrared Physics & Technology* 40 (1999), Nr. 2, S. 93–99. – DOI 10.1016/S1350–4495(98)00051–6. – ISSN 13504495
- [72] NANOPLUS GMBH: *Datasheet for 2201nm DFB Laser: SN1375-13-15*
- [73] NEMTCHINOV, V.; SUNG, K. ; VARANASI, P.: Measurements of line intensities and half-widths in the 10- μm bands of. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 83 (2004), Nr. 3-4, S. 243–265. – DOI 10.1016/S0022–4073(02)00354–0. – ISSN 00224073
- [74] NGO, N. H.; LISAK, D.; TRAN, H. ; HARTMANN, J.-M.: An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 129 (2013), S. 89–100. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2013.05.034. – ISSN 00224073
- [75] NUMAI, T.: *Springer series in optical sciences*. Bd. 93: *Fundamentals of semiconductor lasers*. Second edition. New York : Springer, 2015. – ISBN 4431551484
- [76] NYQUIST, H.: Certain Topics in Telegraph Transmission Theory. In: *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers* 47 (1928), Nr. 2, S. 617–644. – DOI 10.1109/T–AIEE.1928.5055024. – ISSN 0096–3860
- [77] ORTWEIN, P.; WOIWODE, W.; FLECK, S.; EBERHARD, M.; KOLB, T.; WAGNER, S.; GISI, M. ; EBERT, V.: Absolute diode laser-based in situ detection of HCl in gasification processes. In: *Experiments in Fluids* 49 (2010), Nr. 4, S. 961–968. – DOI 10.1007/s00348–010–0904–2. – ISSN 0723–4864
- [78] OWEN, K.; FAROOQ, A.: A calibration-free ammonia breath sensor using a quantum cascade laser with WMS 2f/1f. In: *Applied Physics B* 116 (2014), Nr. 2, S. 371–383. – DOI 10.1007/s00340–013–5701–1. – ISSN 0946–2171
- [79] PAPULA, L.: Fehler- und Ausgleichsrechnung. In: PAPULA, L. (Hrsg.): *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2011. – DOI 10.1007/978–3–8348–8133–5_4. – ISBN 978–3–8348–1227–8, S. 650–737

- [80] PENG, W. Y.; SUR, R.; STRAND, C. L.; SPEARRIN, R. M.; JEFFRIES, J. B.; HANSON, R. K.: High-sensitivity in situ QCLAS-based ammonia concentration sensor for high-temperature applications. In: *Applied Physics B* 122 (2016), Nr. 7. – DOI 10.1007/s00340-016-6464-2. – ISSN 0946-2171
- [81] PERSSON, P.-O.; STRANG, G.: Smoothing by Savitzky-Golay and Legendre Filters. In: *The IMA Volumes in Mathematics and its Application* 134 (2003), S. 301–315. – DOI 10.1007/978-0-387-21696-6_11
- [82] PIERLUISSI, J. H.; VANDERWOOD, P. C.; GOMEZ, R. B.: Fast calculational algorithm for the Voigt profile. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 18 (1977), Nr. 5, S. 555–558. – DOI 10.1016/0022-4073(77)90056-5. – ISSN 00224073
- [83] PINE, A. S.; MARKOV, V. N.; BUFFA, G.; TARRINI, O.: N₂, O₂, H₂, Ar and He broadening in the ν_1 band of NH₃. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 50 (1993), Nr. 4, S. 337–348. – DOI 10.1016/0022-4073(93)90069-T. – ISSN 00224073
- [84] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P.: *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*. 2. Cambridge University Press, 1992. – ISBN 9780521431088
- [85] PUENTE LEÓN, F.: *Messtechnik: Systemtheorie für Ingenieure und Informatiker*. 10. Aufl. 2015. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015 (SpringerLink : Bücher). – ISBN 3662448211
- [86] RADON, J.: Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten. In: *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig* 69 (1917), S. 262–277
- [87] ROBERT BOSCH GMBH: *Denoxtronic 5 – Dosiersystem für AdBlue in SCR-Systemen*
- [88] ROSENMAN, A.; MARKEVICH, E.; SALITRA, G.; AURBACH, D.; GARSUCH, A.; CHESNEAU, F. F.: Review on Li-Sulfur Battery Systems: An Integral Perspective. In: *Advanced Energy Materials* 5 (2015), Nr. 16, S. 1500212. – DOI 10.1002/aenm.201500212. – ISSN 16146832
- [89] ROTHMAN, L. S.; GORDON, I. E.; BABIKOV, Y.; BARBE, A.; CHRIS BENNER, D.; BERNATH, P. F.; BIRK, M.; BIZZOCCHI, L.; BOUDON, V.; BROWN, L. R.; CAMPARGUE, A.; CHANCE, K.; COHEN, E. A.; COUDERT, L. H.; DEVI, V. M.; DROUIN, B. J.; FAYT, A.; FLAUD, J.-M.; GAMACHE, R. R.; HARRISON, J. J.; HARTMANN, J.-M.; HILL, C.; HODGES, J. T.; JACQUEMART, D.; JOLLY, A.; LAMOUROUX, J.; LE ROY, R. J.; LI, G.; LONG, D. A.; LYULIN, O. M.; MACKIE, C. J.; MASSIE, S. T.; MIKHAILENKO, S.; MÜLLER, H.; NAUMENKO, O. V.; NIKITIN, A. V.; ORPHAL, J.; PEREVALOV, V.; PERRIN, A.; POLOVTSEVA, E. R.; RICHARD, C.; SMITH, M.; STARIKOVA, E.; SUNG, K.; TASHKUN, S.; TENNYSON, J.; TOON, G. C.; TYUTEREV, V.; WAGNER, G.: The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 130 (2013), S. 4–50. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2013.07.002. – ISSN 00224073
- [90] ROTHMAN, L. S.; GORDON, I. E.; BARBER, R. J.; DOTHE, H.; GAMACHE, R. R.; GOLDMAN, A.; PEREVALOV, V. I.; TASHKUN, S. A.; TENNYSON, J.: HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111 (2010), Nr. 15, S. 2139–2150. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001. – ISSN 00224073
- [91] SAHLBERG, A.-L.; HOT, D.; ALDÉN, M.; LI, Z. S.: Non-intrusive, in situ detection of ammonia in hot gas flows with mid-infrared degenerate four-wave mixing at 2.3 μm . In: *Journal of Raman Spectroscopy* (2016). – DOI 10.1002/jrs.4882. – ISSN 03770486
- [92] SASSENSCHIED, K.: Schnelles Infrarot-Laserspektrometer DEGAS für die Abgasmessung am Motorprüfstand – Ergebnisse und Perspektiven. In: *tm Technisches Messen* 72 (2005), Nr. 7-8, S. 449–454. – DOI 10.1524/teme.2005.72.7-8.449
- [93] SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), Nr. 8, S. 1627–1639. – DOI 10.1021/ac60214a047. – ISSN 0003-2700

- [94] SCHERZER, O.: The use of Morozov's discrepancy principle for Tikhonov regularization for solving nonlinear ill-posed problems. In: *Computing* 51 (1993), Nr. 1, S. 45–60. – DOI 10.1007/BF02243828. – ISSN 0010–485X
- [95] SCHLOSSER, H. E.; WOLFRUM, J.; EBERT, V.; WILLIAMS, B. A.; SHEINSON, R. S.; FLEMING, J. W.: In situ determination of molecular oxygen concentrations in full-scale fire-suppression tests using tunable diode laser absorption spectroscopy. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), Nr. 1, S. 353–360. – DOI 10.1016/S1540–7489(02)80047–5. – ISSN 15407489
- [96] SCHÖNAUER-KAMIN, D.: *Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik*. Bd. 13: *Neuartiger Mischpotentialsensor zur Detektion von Ammoniak in Abgasen*. 1. Aufl. Herzogenrath : Shaker, 2014. – ISBN 3844033467
- [97] SEIDEL, A.: *Tunable diode laser absorption tomography for spatially resolved concentration measurements*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2014
- [98] SEMENOV, A. B.; STRIZHAKOV, S. ; SUNCHELEY, I. R.: *Structured cable systems*. Berlin and New York : Springer, 2002. – ISBN 9783642076992
- [99] SHANNON, C. E.: A Mathematical Theory of Communication. In: *Bell System Technical Journal* 27 (1948), Nr. 3, S. 379–423. – DOI 10.1002/j.1538–7305.1948.tb01338.x. – ISSN 00058580
- [100] SJÖVALL, H.; OLSSON, L.; FRIDELL, E. ; BLINT, R. J.: Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006), Nr. 3-4, S. 180–188. – DOI 10.1016/j.apcatb.2005.12.003. – ISSN 09263373
- [101] SONG, J.; HONG, Y.; WANG, G. ; PAN, H.: Algebraic tomographic reconstruction of two-dimensional gas temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy. In: *Applied Physics B* 112 (2013), Nr. 4, S. 529–537. – DOI 10.1007/s00340–013–5435–0. – ISSN 0946–2171
- [102] SOUSA-SILVA, C.; HESKETH, N.; YURCHENKO, S. N.; HILL, C. ; TENNYSON, J.: High temperature partition functions and thermodynamic data for ammonia and phosphine. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 142 (2014), S. 66–74. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2014.03.012. – ISSN 00224073
- [103] SUN, K.; TAO, L.; MILLER, D. J.; KHAN, M. A.; ZONDLO, M. A.: On-road ammonia emissions characterized by mobile, open-path measurements. In: *Environmental science & technology* 48 (2014), Nr. 7, S. 3943–3950. – DOI 10.1021/es4047704. – ISSN 1520–5851
- [104] TEICHERT, H.: *Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern zur simultanen In-situ-Detektion von CO, O₂ und H₂O in technischen Verbrennungsprozessen*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 2003
- [105] TEICHERT, H.; FERNHOLZ, T. ; EBERT, V.: Simultaneous in situ measurement of CO, H₂ O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers. In: *Applied Optics* 42 (2003), Nr. 12, S. 2043–2051. – ISSN 0003–6935
- [106] TENNYSON, J.; BERNATH, P. F.; CAMPARGUE, A.; CSÁSZÁR, A. G.; DAUMONT, L.; GAMACHE, R. R.; HODGES, J. T.; LISAK, D.; NAUMENKO, O. V.; ROTHMAN, L. S.; TRAN, H.; ZOBOV, N. F. ; BULDYREVA, J.; BOONE, C. D.; VIZIA, M. D. d. ; GIANFRANI, L.; HARTMANN, J.-M.; MCPHEAT, R. ; WEIDMANN, D.; MURRAY, J.; NGO, N. H.; POLYANSKY, O. L.: Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 86 (2014), Nr. 12. – DOI 10.1515/pac–2014–0208. – ISSN 1365–3075
- [107] TERZIJA, N.; DAVIDSON, J. L.; GARCIA-STEWART, C. A.; WRIGHT, P.; OZANYAN, K. B.; PEGRUM, S. ; LITT, T. J.; MCCANN, H.: Image optimization for chemical species tomography with an irregular and sparse beam array. In: *Measurement Science and Technology* 19 (2008), Nr. 9, S. 94007. – DOI 10.1088/0957–0233/19/9/094007. – ISSN 0957–0233

- [108] TIKHONOV, A. N.; ARSENIN, V. Y.: *Solutions of ill-posed problems*. New York : John Wiley and Sons Ltd., 1977. – ISBN 9780470991244
- [109] TIMMER, B.; OLTHUIS, W. ; VAN BERG, A. d.: Ammonia sensors and their applications—a review. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 107 (2005), Nr. 2, S. 666–677. – DOI 10.1016/j.snb.2004.11.054. – ISSN 09254005
- [110] TOSHIBA MEDICAL SYSTEMS GMBH: *Toshiba Medical Systems - Aquilion ONE ViSION Edition Computertomographie*. <http://www.toshiba-medical.de/computertomographie/aquilion-one-vision-edition>, . – 05.05.2016
- [111] TOTSCHNIG, G.; LACKNER, M.; SHAU, R.; ORTSIEFER, M.; ROSSKOPF, J.; AMANN, M. C.; WINTER, F.: High-speed vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH₃) near 1.54 μm . In: *Applied Physics B* 76 (2003), Nr. 5, S. 603–608. – DOI 10.1007/s00340-003-1102-1. – ISSN 0946-2171
- [112] TRAUTWEIN, W.: *DGMK-Forschungsbericht*. Bd. 616,1: *AdBlue as a reducing agent for the decrease of NO_x-emissions from Diesel engines of commercial vehicles*. Ms. printed. Hamburg : DGMK, 2003. – ISBN 9783936418101
- [113] URBAN, Š.; TU, N.; NARAHARI RAO, K. ; GUELACHVILI, G.: Analysis of high-resolution Fourier transform spectra of 14NH₃ at 2.3 μm . In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 133 (1989), Nr. 2, S. 312–330. – DOI 10.1016/0022-2852(89)90195-1. – ISSN 00222852
- [114] VERHOEVEN, D.: Limited-data computed tomography algorithms for the physical sciences. In: *Applied optics* 32 (1993), Nr. 20, S. 3736–3754. – DOI 10.1364/AO.32.003736. – ISSN 1539-4522
- [115] WAGNER, S.; FISHER, B. T.; FLEMING, J. W.; EBERT, V.: TDLAS-based in situ measurement of absolute acetylene concentrations in laminar 2D diffusion flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), Nr. 1, S. 839–846. – DOI 10.1016/j.proci.2008.05.087. – ISSN 15407489
- [116] WALLIN, M.; KARLSSON, C.-J.; SKOGLUNDH, M. ; PALMQVIST, A.: Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over zeolite H-ZSM-5: Influence of transient ammonia supply. In: *Journal of Catalysis* 218 (2003), Nr. 2, S. 354–364. – DOI 10.1016/S0021-9517(03)00148-9. – ISSN 00219517
- [117] WANG, D. Y.; YAO, S.; SHOST, M.; YOO, J.-H.; CABUSH, D.; RACINE, D.; CLOUDT, R. ; WILLEMS, F.: Ammonia Sensor for Closed-Loop SCR Control. In: *SAE International Journal of Passenger Cars - Electronic and Electrical Systems* 1 (2009), Nr. 1, S. 323–333. – DOI 10.4271/2008-01-0919. – ISSN 1946-4622
- [118] WANG, F.; CEN, K. F.; LI, N.; JEFFRIES, J. B.; HUANG, Q. X.; YAN, J. H.; CHI, Y.: Two-dimensional tomography for gas concentration and temperature distributions based on tunable diode laser absorption spectroscopy. In: *Measurement Science and Technology* 21 (2010), Nr. 4. – DOI 10.1088/0957-0233/21/4/045301. – ISSN 0957-0233
- [119] WEBBER, M. E.; BAER, D. S.; HANSON, R. K.: Ammonia monitoring near 1.5 μm with diode-laser absorption sensors. In: *Applied Optics* 40 (2001), Nr. 12, S. 2031–2042. – ISSN 0003-6935
- [120] WEBBER, M. E.; CLAPS, R.; ENGLISH, F. V.; TITTEL, F. K.; JEFFRIES, J. B.; HANSON, R. K.: Measurements of NH₃ and CO₂ with distributed-feedback diode lasers near 2,0 μm in bioreactor vent gases. In: *Applied Optics* 40 (2001), Nr. 24, S. 4395. – DOI 10.1364/AO.40.004395. – ISSN 0003-6935
- [121] WERLE, P.; MÜCKE, R. ; SLEMR, F.: The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS). In: *Applied Physics B* 57 (1993), Nr. 2, S. 131–139. – DOI 10.1007/BF00425997. – ISSN 0946-2171
- [122] WESTBLOM, U.; ALDÉN, M.: Laser-Induced Fluorescence Detection of NH₃ in Flames with the Use of Two-Photon Excitation. In: *Appl. Spectrosc.* 44 (1990), Nr. 5, S. 881–886

- [123] WILZEWSKI, J. S.; GORDON, I. E.; KOCHANOV, R. V.; HILL, C. ; ROTHMAN, L. S.: H₂, He, and CO₂ line-broadening coefficients, pressure shifts and temperature-dependence exponents for the HITRAN database. Part 1: SO₂, NH₃, HF, HCl, OCS and C₂H₂. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 168 (2016), S. 193–206. – DOI 10.1016/j.jqsrt.2015.09.003. – ISSN 00224073
- [124] WRIGHT, P.; OZANYAN, K. B.; CAREY, S. J.; MCCANN, H.: Design of high-performance photodiode receivers for optical tomography. In: *IEEE Sensors Journal* 5 (2005), Nr. 2, S. 281–288. – DOI 10.1109/JSEN.2004.841869. – ISSN 1530–437X
- [125] WRIGHT, P.; GARCIA-STEWART, C. A.; CAREY, S. J.; HINDLE, F. P.; PEGRUM, S. H.; COLBOURNE, S. M.; TURNER, P. J.; HURR, W. J.; LITT, T. J.; MURRAY, S. C.; CROSSLEY, S. D.; OZANYAN, K. B. ; MCCANN, H.: Toward in-cylinder absorption tomography in a production engine. In: *Applied Optics* 44 (2005), Nr. 31, S. 6578. – DOI 10.1364/AO.44.006578. – ISSN 0003–6935
- [126] YURCHENKO, S. N.; BARBER, R. J.; TENNYSON, J.: A variationally computed line list for hot NH₃. In: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 413 (2011), Nr. 3, S. 1828–1834. – DOI 10.1111/j.1365–2966.2011.18261.x. – ISSN 00358711